

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U, N° 15.

**ÉTUDE ET PYROGÉNATION
DE
QUELQUES SELS MANGANEUX**

T H È S E

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)**

présentée et soutenue le *1938*

PAR

MARCEL-VICTOR CHAIGNEAU

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
DELABY, *Professeur.*
BEDEL, *Maître de Conférences.*

P A R I S

IMPRIMERIE UNION, 13, RUE MÉCHAIN

1938

**ÉTUDE ET PYROGÉNATION
DE
QUELQUES SELS MANGANEUX**

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série..... No.....

ÉTUDE ET PYROGÉNATION DE QUELQUES SELS MANGANEUX

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le..... 1938

PAR

MARCEL-VICTOR CHAIGNEAU

JURY {	MM. LEBEAU, <i>Président.</i>
	DELABY, <i>Professeur.</i>
	BEDEL, <i>Maître de Conférences.</i>

PARIS

IMPRIMERIE UNION, 13, RUE MÉCHAIN

1938

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, Q I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, Q I. Membre de l'Institut.
H. Y. LIONNET, *Secrétaire*, Q I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱ Q I.	Botanique générale.
LEBEAU O. ✱, Q I Membre de l'Institut .	Pharmacie chimique.
GORIS, O. ✱, Q I.	Pharmacie galénique.
DAMIENS, ✱, Q I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, Q I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, Q I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, Q I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, Q I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, Q I.	Zoologie.
DELABY, ✱, Q I.	Chimie analytique.
PICON, Q I.	Physique.
MASCRÉ, Q I.	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.

Doyen honoraire: M. RADAIS, O. ✱, Q I.

Professeurs honoraires:

MM. BÉHAL, G. O. ✱, Q I. et DELÉPINE, O. ✱, Q I.,
membres de l'Institut.
GUERBET, ✱, Q I. PERROT, C. ✱, Q I., COUTIERE, O. ✱, Q I.,
BOUGAULT, O. ✱, Q I. et TASSILLY, O. ✱, Q I.

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BACH, Q I.	Microbiologie.
FLEURY, Q I.	Hydrologie et Hygiène.
BEDEL, Q I.	Minéralogie et Législation et Déontologie pharmaceutiques.
RÉGNIER, Q I.	Parasitologie.
CHARONNAT Q I.	Chimie et Pharmacie Chimique.
JANOT.	Pharmacie galénique et biologie végétale.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE, Travaux pratiques de 1 ^{re} année .	Chimie générale et pharmaceutique.
GAUTIER, Trav. pratiques de 2 ^e et 3 ^e année.	Chimie analytique
PARIS	Micrographie.
X	Physique.
DEVAL, ✱, Q I.	Microbiologie.

Bibliothécaire en Chel: M. GARNIER, Q A.



A ma femme

A mon Maître

Monsieur le Professeur Paul LEBEAU

Membre de l'Institut

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris

Officier de la Légion d'honneur.

*Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.*

ÉTUDE ET PYROGÉNATION DE QUELQUES SELS MANGANEUX

INTRODUCTION

A la Pharmacopée française de 1908 est inscrit le bioxyde de manganèse naturel, ou pyrolusite, qui doit titrer au moins 80 pour cent de la quantité d'oxygène théorique correspondant au bioxyde pur. Si l'usage de ce composé est satisfaisant pour préparer les fumigations chlorées, il n'en est pas de même quand il est destiné à l'usage interne. En effet, selon son origine, sa teneur en oxygène peut varier dans d'assez larges limites et, chose beaucoup plus importante, il peut contenir des impuretés diverses (arsenic, plomb, etc...) pouvant lui communiquer une certaine toxicité. En outre, un tel produit, même très finement pulvérisé, reste difficilement attaquable par les liquides de l'organisme, en raison même de sa structure cristalline et de son état de condensation moléculaire.

Le bioxyde de manganèse, destiné à la médication interne, ne peut correspondre à cette varité et doit être aussi pur que possible, de composition constante et se présenter sous un état toujours comparable.

Nous avons pensé qu'il serait utile de préciser un mode de préparation simple conduisant à un tel produit.

A cet effet, on pouvait envisager d'opérer, soit par voie humide, soit par voie sèche. Les procédés par voie humide fournissant des bioxydes hydratés de composition toujours assez variable, nous avons cherché à obtenir le bioxyde de manganèse pur en étudiant la pyrogénéation dans le vide de quelques sels minéraux et organiques de manganèse et, le cas échéant, l'action de

l'oxygène sur l'oxyde de manganèse résultant de cette décomposition.

Afin d'éviter les réactions secondaires, nous nous sommes attaché à opérer, le plus souvent possible, sur le sel anhydre. Nous avons été ainsi amené à préparer un certain nombre de sels, à faire leur analyse et à étudier leur déshydratation à l'air, dans le vide et sous l'action de la chaleur. Pour compléter cette étude, nous avons également, dans certains cas, déterminé leur solubilité dans l'eau et quelques liquides organiques.

Les sels manganeux étudiés dans ce travail sont les suivants :

I. — SELS MINÉRAUX — Azotate et carbonate ;

II. SELS ORGANIQUES:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. Monoacides à fonction simple ... | { Formiate
Acétate
Propionate
Benzoate |
| 2. Diacides à fonction simple | { Oxalate
Succinate |
| 3. Monoacides à fonctions complexes | { Lactate
Salicylate |
| 4. Polyacides à fonctions complexes | { Tartrate
Citrate |

Notre travail sera divisé en trois chapitres:

Chapitre I. — Préparation et propriétés de quelques sels de manganèse.

Elle comportera pour chacun d'eux l'étude de leur état d'hydratation, celle de leur solubilité dans l'eau et dans les liquides organiques usuels et celle de leur stabilité à l'air, dans le vide et sous l'action de la chaleur.

Chapitre II. — Pyrogénéation fractionnée dans le vide de quelques sels de manganèse.

Cette étude comprend des déterminations analytiques sur la nature et la composition des gaz dégagés et sur les produits résiduels obtenus dans les différents cas.

Chapitre III. — Action de l'oxygène sur l'oxyde manganoux résultant de la pyrogénéation de certains sels de manganèse.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Nous remercions Monsieur le Professeur P. LEBEAU pour l'accueil bienveillant qu'il nous a réservé et pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués. Nous lui témoignons notre attachement et le prions d'agréer nos sentiments de respectueuse reconnaissance.

Il nous est agréable d'exprimer nos remerciements à Monsieur Gaston COURTOIS, Assistant de la Chaire de Pharmacie chimique, pour les encouragements quotidiens et les avis éclairés qu'il n'a cessé de nous donner au cours de ce travail.

CHAPITRE I.

**PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS
DE QUELQUES SELS DE MANGANÈSE**

AZOTATE MANGANEUX.

L'azotate manganoux peut être préparé par différents procédés :

1° en traitant le bioxyde de manganèse par l'acide azotique concentré (1) ;

2° en chauffant un mélange de bioxyde de manganèse et d'azotate d'ammonium (2) ;

3° en saturant l'acide azotique par le carbonate de manganèse, ainsi que l'indique BERZELIUS.

Le sel qui prend naissance dans ces divers modes opératoires est, selon les cas, soit le sel anhydre, soit l'hexahydrate.

A. GUNTZ et F. MARTIN (3) ont obtenu les azotates à trois et à une molécule d'eau par cristallisations successives de l'hexahydrate dans des acides azotiques de plus en plus concentrés, et finalement le sel anhydre en déshydratant l'azotate monohydraté au sein de l'anhydride azotique.

La solubilité du sel dans l'eau a fait l'objet de déterminations systématiques de FUNK (4) entre $-36^{\circ},5$ et 36° , le diagramme d'équilibre permettant de confirmer l'existence de l'hexahydrate et du trihydrate.

(1) Scheele. — Kongl. Vetenskapsacad. Handlingar, t. 35, p. 95; 1774.

(2) Gatehouse. — Chem. News, t. 35, p. 118 et 187; 1877.

(3) A. Guntz et F. Martin. — B.S.C. (4), t. 5, p. 1004; 1909.

(4) Funk. — Z. anorg. Chem. t. 20, p. 403; 1899.

Selon RIENSENFELD et MILCHSACK (1), le point de fusion de l'hexahydrate est 25°,8; à cette température la dissociation du sel est déjà de 9 % et il perd de l'eau pour donner naissance au trihydrate. Ce dernier, d'après MORGAN et OWEN (2), fond à 34°,8 dans son eau de cristallisation en se dissociant partiellement.

PREPARATION. — Le sel utilisé dans nos essais a été préparé au laboratoire par la méthode classique qui consiste à saturer l'acide azotique pur à 40° Baumé par le carbonate de manganèse pur. On obtient ainsi une solution d'azotate manganeux qu'il est impossible de faire cristalliser par évaporation au bain-marie sans provoquer la décomposition d'une partie du sel. En opérant la concentration dans un dessiccateur en présence d'acide sulfurique, il se dépose lentement, après quelques jours, des cristaux roses qui ont été essorés, puis séchés rapidement sur papier-filtre et enfin placés dans un dessiccateur en présence de chlorure de calcium jusqu'à poids constant.

ANALYSE. — L'analyse du sel a été effectuée en déterminant, d'une part, le manganèse, par calcination du sel à l'air et pesée sous l'état de Mn^2O^3 , d'autre part, l'acide azotique, selon la méthode de SCHULZE qui consiste à réduire l'acide azotique par le zinc en présence de potasse, à distiller l'ammoniac formé et à le recueillir dans une solution en excès d'acide sulfurique titré dont on dose l'excès par la soude en fin d'opération.

Les résultats obtenus sont consignés ci-après :

	I	II	Calculé pour (NO^3) ² Mn, 6 OH ²
Prise d'essai	1,018	1,259	
NO^3 trouvé	0,437	0,541	
NO^3 %	42,93	43,02	43,19
Prise d'essai	0,948	1,376	
Mn trouvé	0,181	0,262	
Mn %	19,04	19,07	19,13

Le sel isolé est donc l'azotate manganeux à six mo-

(1) Riesenfeld et Milchsack. — Z. anorg. Chem., t. 85, p. 41; 1914.

(2) J.L.R. Morgan et P.T. Owen. — J. Am. Chem. Soc., t. 29, p. 1439; 1907.

lécules d'eau : $(\text{NO}^3)^2\text{Mn}$, 6 OH^2 . C'est un sel très déliquescent à l'air humide.

SOLUBILITE.

A. — *Solubilité dans l'eau.* Nous n'avons pas jugé utile de reprendre cette étude au sujet de laquelle FUNK a donné des déterminations très précises.

B. — *Solubilité dans les liquides organiques.* BERZELIUS ayant signalé que l'azotate manganoux est soluble dans l'alcool éthylique, nous avons vérifié le fait à nouveau et établi sa solubilité dans ce liquide. En outre, nous avons constaté que l'alcool méthylique, l'acétone et la glycérine dissolvaient également ce même sel et indiqué dans quelles limites.

Ces solubilités ont été effectuées sur le sel monohydraté de la façon suivante :

Un excès de sel est mis au contact du dissolvant pendant plusieurs jours, à la température de 15-16°, et le tout agité mécaniquement. On fait alors une prise d'essai de la solution saturée avec une pipette filtrante, on la pèse dans un cristalliseur à couvercle rodé, on évapore le liquide dans le vide sulfurique et on pèse le résidu d'azotate. Ce dernier s'y trouve dans un état d'hydratation identique à celui donné initialement.

Pour la glycérine, le mode opératoire est différent. La prise d'essai, de l'ordre de 10 gr. environ a été diluée avec 100 gr. d'eau, puis nous avons précipité le manganèse par le carbonate de sodium. Le carbonate de manganèse, lavé avec 100 gr. d'eau saturée de gaz carbonique et recueilli sur un filtre, a été calciné dans un creuset de quartz taré. Du poids de Mn^2O^3 trouvé on a déduit la quantité d'azotate dissous. A cet effet, nous nous sommes assuré que la glycérine n'apportait aucune cause d'erreur dans la précipitation du carbonate.

Dans les différents cas, la solubilité à 15° de l'azotate manganoux monohydraté est la suivante :

- 1 p. de sel monohydraté pour 1 p. d'alcool éthylique absolu, soit 50 % de la solution saturée ;
- 1 p. de sel monohydraté pour 0,82 p. d'alcool méthylique, soit 54,8 % de la solution saturée ;
- 1 p. de sel monohydraté pour 0,88 p. d'acétone, soit 52,9 % de la solution saturée ;

1 p. de sel monohydraté pour 1,02 p. de glycérine, soit 49,58 % de la solution saturée.

Nous avons observé enfin que ce sel est insoluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, le toluène, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone (1).

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DE L'AZOTATE MANGANEUX HEXAHYDRATE.

Ce sel fondant dans son eau de cristallisation en se dissociant partiellement, nous n'avons étudié que l'action de l'air sec et du vide en présence de déshydratants.

A) *Déshydratation dans l'air sec.* — Deux prises d'essais placées dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique n'ont pas varié de poids après un séjour d'un mois.

B) *Déshydratation dans le vide.* — L'azotate manganéux à six molécules d'eau a été maintenu dans le vide réalisé à la pompe de Gaiffe sur divers desséchants.

a) *en présence de chlorure de calcium.* Deux prises d'essais ont conservé leur poids initial, même après deux mois.

b) *en présence d'acide sulfurique à 66°.* Les résultats trouvés dans ce cas sont rapportés ci-dessous :

Prises d'essais : A = 0 gr. 833 B = 1 gr. 420.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
Jours	(en grammes)					
1	0,067	0,111	8,03	8,54	4,72	4,64
4	0,111	0,190	13,28	13,40	3,88	3,86
8	0,188	0,324	22,69	22,81	2,38	2,36
12	0,212	0,371	25,48	26,12	1,93	1,84
40	0,266	0,446	31,90	31,42	0,98	1,00
50	0,266	»	31,90	»	0,98	»
60	0,266	0,446	31,90	31,42	0,98	1,00

(1) Au cours de ce travail, nous avons toujours examiné la solubilité des sels manganéux dans les divers liquides organiques envisagés pour l'azotate, à savoir : alcool éthylique, alcool

Dans ces conditions, l'azotate manganoux hexahydraté perd cinq molécules d'eau pour donner le sel monohydraté.

c) *en présence d'anhydride phosphorique.* Le phénomène enregistré est comparable au précédent, mais plus rapide, le terme de la déshydratation $(\text{NO}^3)_2\text{Mn}$, OH^2 étant obtenu au bout de 10 jours.

En résumé, nous avons :

1° déterminé la solubilité de l'azotate manganoux dans quelques solvants organiques;

2° préparé l'azotate manganoux monohydraté par déshydratation dans le vide sulfurique ou phosphorique.

CARBONATE MANGANEUX

Le carbonate manganoux anhydre a été obtenu par DE SENARMONT (1), sous forme d'une poudre blanche très légèrement rosée, en chauffant dans le vide, en tube scellé, pendant 18 heures, une solution de chlorure manganoux, soit avec du carbonate de sodium à 160° , soit avec du carbonate de chaux entre 140° et 170° .

H. MOISSAN (2) prépare le carbonate manganoux hydraté, CO^3Mn , OH^2 , en décomposant une solution de chlorure manganoux saturée d'anhydride carbonique par une solution de bicarbonate de sodium également saturée de ce même gaz.

Ce sel est très peu soluble dans l'eau; c'est ainsi que LASSAIGNE (3) et WAGNER (4) sont d'accord pour attribuer à cette solubilité la valeur de 1 p. de sel pour 2.500 p. d'eau saturée de gaz carbonique. Les détermi-

méthyllique, éther, chloroforme, acétone, glycérine, benzène, toluène, éther de pétrole, sulfure et tétrachlorure de carbone. Nous ne mentionnerons, à l'avenir, que ceux pour lesquels un phénomène de solubilité aura été observé, étant entendu que le sel, dans tous les autres liquides, doit être considéré comme insoluble.

(1) de Senarmont. — C. R., t. 28, p. 693; 1849.

(2) H. Moissan. — Ann. Ch. Phys. (5), t. 21, p. 234; 1880.

(3) Lassaigue. — Ann. Ch. Pharm. Liebig, t. 68, p. 253; 1848.

(4) Wagner. — J. Prakt. Chem., t. 102, p. 233; 1867.

nations de solubilité dans l'eau pure ne peuvent être retenues puisque, ainsi que l'ont montré AGENO et VALLA (1), le carbonate manganoux est alors hydrolysé.

PRIOR (2) obtient le sel à une demi-molécule d'eau en le séchant dans le vide sulfurique.

En 1924, MANCHOT et LORENTZ (3) trouvent que le carbonate manganoux retient de l'eau qu'on ne peut éliminer totalement sans décomposition dans le vide, même sur anhydride phosphorique, au-dessous de 100°. Ils n'ont pu préparer le carbonate anhydre par cette voie. De même, JOULIN (4) avait montré qu'il est impossible de le déshydrater par la chaleur sans entraîner une décomposition du sel.

PREPARATION. — Le carbonate manganoux a été obtenu par double décomposition entre 50 p. d'une solution à 40 % de chlorure manganoux tétrahydraté pur et une solution de 9 p. de bicarbonate de sodium pur dans 120 p. d'eau distillée. L'eau utilisée pour faire ces solutions avait été préalablement soumise à l'ébullition prolongée, afin de la priver de l'oxygène dissous, et saturée de gaz carbonique pendant son refroidissement.

Le précipité de carbonate a été lavé par décantation à l'eau chargée d'anhydride carbonique, puis séché, d'abord sur un filtre de porcelaine en relation avec une trompe à eau, enfin dans l'air sec en présence d'acide sulfurique concentré.

Dans le produit ainsi obtenu, nous avons dosé le manganèse par calcination à l'air à l'état de Mn^3O_4 , et l'anhydride carbonique par perte de poids, en faisant agir, sur une prise d'essai pesée, de l'acide sulfurique au quart en léger excès, dans le petit appareil de Geissler.

(1) Ageno et Valla. — Atti Accad. Lincei, (5), t. 20, II, p. 706; 1911.

(2) Prior. — Z. anal. Chem., t. 8, p. 433; 1869.

(3) Manchot et L. Lorentz. — Z. anorg. Chem., t. 134, p. 297; 1924.

(4) Joulin. — Ann. Ch. Phys., (4), t. 30, p. 248; 1873.

Nos résultats sont consignés ci-après :

Trouvé	I	II	Moyenne	Calculé pour CO ³ Mn, OH ²
CO ³ %	32,86	32,92	32,89	33,08
Mn %	41,58	41,20	41,39	41,31
Mn CO ³	»	»	1,26	1,25

Ce procédé de préparation conduit donc bien au carbonate manganoux monohydraté : CO³Mn, OH².

SOLUBILITE.

A) *Solubilité dans l'eau.* — Cette étude n'a pas été entreprise, le carbonate manganoux étant hydrolysable, ainsi qu'il a été dit dans l'historique.

B) *Solubilité dans les liquides organiques.* — Les essais qualitatifs effectués nous ont montré que ce sel est insoluble dans l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, l'acétone, la glycérine, le benzène, le toluène, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU CARBONATE DE MANGANESE MONOHYDRATE. — En décrivant la préparation de ce sel, nous avons indiqué que l'air sec, en présence d'acide sulfurique, permet d'obtenir le carbonate monohydraté ; il en est de même si l'on opère avec de l'anhydride phosphorique. D'autre part, dans l'exposé bibliographique sont relatés les travaux de JOULIN et de MANCHOT et LORENTZ qui ont établi que la déshydratation, sous l'action de la chaleur, était impossible sans entraîner une décomposition partielle du sel.

Il nous restait à étudier l'action du vide à la température ordinaire.

Déshydratation dans le vide. — La déshydratation dans le vide a été effectuée à 17-18° en présence de chlorure de calcium, d'acide sulfurique et finalement d'anhydride phosphorique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

a) *Vide en présence de chlorure de calcium fondu.*

Prises d'essais : A = 1 gr. 790 B = 1 gr. 280.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
Jours	(en grammes)					
1	0,330	0,456	3,55	3,56	0,74	0,74
2	0,330	0,456	3,55	3,56	0,74	0,74
4	0,330	0,456	3,55	3,56	0,74	0,74

Le carbonate manganoux retient encore sensiblement 0,75 mol. d'eau.

b) *Vide en présence d'acide sulfurique.*

Prises d'essais : A = 2 gr. 006 B = 1 gr. 520.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
Jours	(en grammes)					
1	0,104	0,078	5,20	5,14	0,62	0,62
2	0,132	0,099	6,58	6,50	0,51	0,52
3	0,135	0,103	6,74	6,78	0,50	0,50
8	0,135	0,103	6,74	6,78	0,50	0,50

c) *Vide en présence d'anhydride phosphorique.*

Prises d'essais : A = 1 gr. 835 B = 1 gr. 403.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
Jours	(en grammes)					
24 h.	0,196	0,151	10,70	10,75	0,21	0,20
48 h.	0,197	0,151	10,71	10,75	0,21	0,20
8 j.	0,197	0,151	10,71	10,75	0,21	0,20

Le produit obtenu dans ce dernier cas a été analysé :

	I	II	Moyenne	Calculé pour CO ² Mn, 0,20 OH ²
CO ² %	37,02	36,98	37,00	37,13
Mn %	46,46	46,48	46,47	46,41
Mn				
CO ²	»	»	1,26	1,25

Il correspond au carbonate à 0,20 mol. d'eau.

Les recherches poursuivies sur le carbonate de manganèse monohydraté nous ont permis de confirmer les dires de PRIOR d'une part, et de MARCHAL et LORENTZ d'autre part, à savoir :

1° obtention du sel à 0,5 mol. d'eau par déshydratation dans le vide sulfurique du monohydrate ;

2° élimination d'une quantité d'eau plus élevée conduisant au carbonate à 0,20 mol. d'eau par action du vide sur le monohydrate en présence d'anhydride phosphorique.

FORMIATE MANGANEUX

Le formiate manganoux a été isolé par BERZELIUS sous forme d'un sel s'effleurissant à l'air chaud, soluble dans 15 p. d'eau froide et insoluble dans l'alcool. Plus tard, J. Ch. HEUSER (1), HANDL (2), H. SCHRODER (3), W. LOSSEN et G. VOSS (4) étudient ses caractères cristallographiques et le décrivent comme un produit rose, cristallisant en prismes clinorhombiques ou en tablettes, isomorphes des formiates de zinc et de cadmium. Ces auteurs sont d'accord pour lui attribuer la formule du sel dihydraté. Enfin, en 1919, GUARESCHI (5) signale la stabilité du formiate à 2 molécules d'eau dans le vide sulfurique et sa déshydratation totale à l'étuve à 70°.

PREPARATION. — Dans un ballon, on chauffe au bain-marie à 50°, 20 p. d'acide formique à 80 % et la quantité de carbonate manganoux pour saturer 95 % de l'acide mis en œuvre, soit 28 parties. Il se produit un dégagement d'anhydride carbonique, qui dure environ 3 heures, en même temps que se forme un corps cristallisé. On laisse alors refroidir et on reprend par la quantité d'eau nécessaire pour que tout le sel passe en solution. On soumet cette solution à l'évaporation à l'air libre ou dans le vide sulfurique. Il se dépose de petits cristaux roses qui sont séparés de leurs eaux-

(1) J. Ch. Heuser. — Pogg. Ann., t. 83, p. 37; 1851.

(2) Handl. — Sitzungsberg. Wiener. Akad., t. 32, p. 254; 1859.

(3) H. Schröder. — Ber., t. 14, p. 23; 1881.

(4) W. Lössen et G. Voss. — Liebig. Ann. d. Chem., t. 266, p. 34; 1891.

(5) Guareschi. — Gazz. ch. ital., t. 49 (1), p. 134; 1919.

mères et séchés sur papier-filtre ou porcelaine poreuse.

Des essais effectués en partant d'acide formique à 50 % n'ont pas donné de résultats satisfaisants, le sel étant alors en partie hydrolysé.

ANALYSE. — Ce produit cristallisé a été soumis à l'analyse par combustion, afin de doser le carbone et l'hydrogène, et par calcination afin de déterminer, à l'état de Mn^3O_4 , la teneur en manganèse.

Voici nos résultats :

Trouvé	I	II	Calculé pour (HCO^2) ² Mn, 2 OH ²
C %	13,25	13,22	13,26
H %	3,34	3,33	3,31
Mn %	30,55	30,59	30,36

Le sel analysé est donc le formiate manganoux dihydraté : $(HCO^2)^2Mn, 2 OH^2$.

SOLUBILITE. —

A) *Solubilité dans l'eau.* — Une solution saturée de ce sel à la température ordinaire laisse déposer un produit brun, par suite d'hydrolyse. Il ne nous a donc pas été possible de faire l'étude systématique de la solubilité du formiate dans l'eau en fonction de la température ; toutefois, nous avons effectué une détermination à 0° de la façon suivante : une solution saturée, préparée rapidement à la température du laboratoire, a été plongée et agitée dans la glace fondante jusqu'à ce qu'elle soit à 0°. A ce moment, nous avons prélevé une prise d'essai à l'aide d'une pipette filtrante, nous l'avons pesée dans un cristalliseur taré et soumise à l'action du vide sulfurique jusqu'à poids constant. Comme nous le verrons plus loin, le résidu pesé était du formiate manganoux dihydraté. On en a déduit les nombres représentant la solubilité du sel :

1 p. de sel dihydraté se dissout dans 10,3 p. d'eau, soit 8,84 % de la solution saturée ;

1 p. de sel anhydre se dissout dans 13,1 p. d'eau, soit 7,09 % de la solution saturée.

Ces résultats sont sensiblement en accord avec ceux trouvés par BERZELIUS.

B) *Solubilité dans les liquides organiques.* — La so-

lubilité dans les liquides organiques a été faite selon le mode opératoire décrit à propos de l'azotate manganeux, mais en partant du sel anhydre.

Ce dernier est seulement soluble dans l'alcool méthylique à raison de 1 p. de sel pour 150 p. de dissolvant, soit 0 gr. 65 pour 100 gr. de solution saturée à 18°.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU FORMIATE MANGANEUX DIHYDRATE.

A) Déshydratation dans le vide.

a) *En présence de chlorure de calcium ou d'acide sulfurique.* -- Deux prises d'essais n'ont pas changé de poids après avoir été soumises, pendant 12 jours, à l'action du vide en présence de chlorure de calcium. Il en est de même sur l'acide sulfurique.

Ces observations confirment celles fournies antérieurement par GUARESCHI.

b) *En présence d'anhydride phosphorique.* — Un essai du même genre a été répété en présence d'anhydride phosphorique, à la température de 17°, sur deux prises d'essais pesant respectivement 1 gr. 523 et 2 gr. 656. Les pertes de poids observées ont permis d'établir le graphique (Fig. 1):

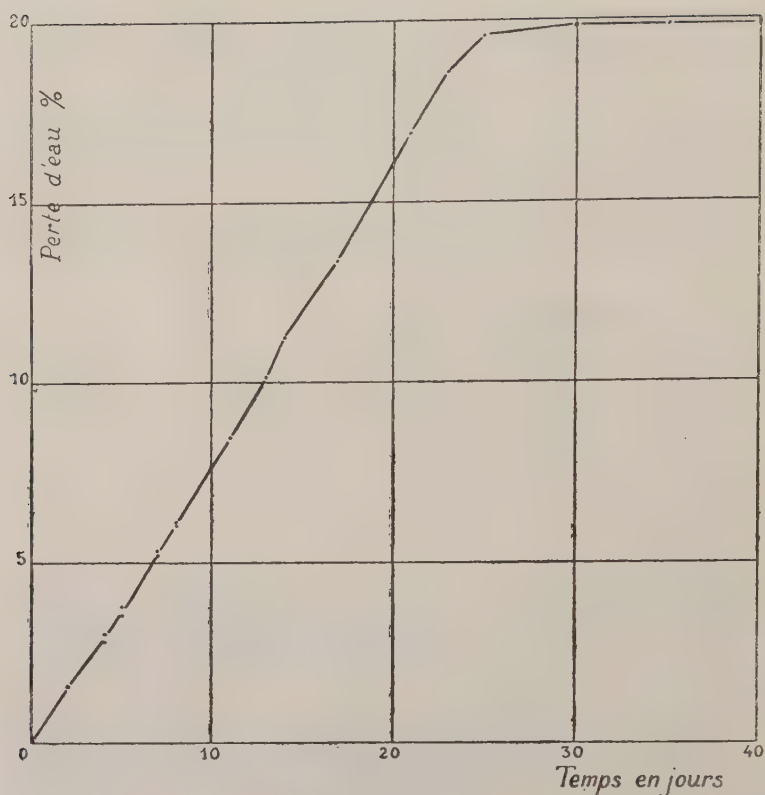
Après 30 heures, le poids du sel est constant à $\pm$ 0 gr. 001. La perte en eau correspond alors, pour les deux essais, à 19,85 %, soit à la production du formiate manganeux anhydre : $(\text{HCO}^2)^2 \text{Mn}$.

B) Déshydratation sous l'influence de la chaleur. —

Deux prises d'essais, placées dans des cristallisoirs rodés et bouchant à l'émeri, mises à l'étuve à 65° et pesées après trois jours n'ont pas varié de poids.

La même opération, effectuée à 70°, a fourni en fonction du temps les résultats que nous rassemblons dans le tableau ci-dessous, comparativement à ceux de GUARESCHI :

Temps en heures Guareschi	Chaigneau	Variation de la composition en molécule d'eau d'hydratation	
		I	II
74	76	1,00	1,00
120	124	0,50	0,51
288	296	0,00	0,00



(Fig. 1)

C'est donc bien le formiate anhydre qu'on obtient à 70°; il est devenu blanc et est encore entièrement soluble dans l'eau.

Nos observations sont en parfait accord avec celles de GUARESCHI.

En résumé, au cours de cette étude, nous avons :

1° précisé le mode de préparation du formiate manganéux;

2° déterminé sa solubilité dans l'eau à 0° et dans l'alcool méthylique à 18°;

3° fixé les conditions d'existence du sel anhydre dans le vide;

4° confirmé l'obtention du sel anhydre par déshydratation à l'étuve à 70°.

ACETATE MANGANEUX

BERZELIUS, dans son *Traité de Chimie*, décrit l'acétate manganoux comme étant un sel inaltérable à l'air et se dissolvant dans l'alcool et dans 3,5 p. d'eau froide. Ce savant n'en donne pas la formule.

MARIGNAC (1) obtient l'acétate tétrahydraté en saturant l'acide acétique par le carbonate de manganèse. Pour préparer le sel anhydre, SPATH (2) propose, en 1912, de faire agir l'anhydride acétique sur l'azotate manganoux, mais le composé ainsi isolé est souillé d'acétate manganique.

La solubilité de ce sel dans l'eau a été l'objet de plusieurs déterminations dues tout d'abord à BERZELIUS, ainsi qu'il est dit plus haut, puis à JOHN (3) (1 p. dans 3,5 p. d'eau à 14°), à KLAUER (4), (1 p. dans 3 p. d'eau froide) et enfin à A. F. GRANT CADENHEAD et W. H. VINING (5) (1 p. dans 2,2 p. d'eau à 5°). Quant à la solubilité dans d'autres liquides organiques, nous ne connaissons que l'essai qualitatif indiqué par BERZELIUS.

En 1919, LOFMAN (6), au cours d'une étude sur l'hydrolyse de quelques acétates métalliques, a établi que, pour l'acétate manganoux à des dilutions comprises entre N/10 et N/2, le phénomène croît avec la concentration.

PREPARATION. — L'acétate manganoux a été obtenu en suivant le procédé décrit par MARIGNAC. Pour cela, on verse dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, 50 p. d'acide acétique pur, 40 p. d'eau distillée et on y ajoute la quantité de carbonate de manganèse

(1) Marignac. — *œuvres complètes*, t. 1, p. 417.

(2) Spath. — *Mon. f. Chem.*, t. 33, p. 235; 1912.

(3) John-Gehlens. — *J. Phys. Chem.*, t. 4, p. 440; 1807.

(4) Klauer. — *Trommsdorffs Neues J. Pharm.*, t. 14, p. 1.

(5) A. F. Grant Cadenhead et W. H. Vining. — *Can. Chem. Met.*, t. 8, p. 65; 1924.

(6) Löfman. — *Z. anorg. Chem.*, t. 107, p. 241; 1919.

monohydraté nécessaire pour saturer la presque totalité de l'acide mis en œuvre, soit 80 parties. Après un chauffage de plusieurs heures à la température de l'ébullition, le dégagement d'anhydride carbonique cesse et on abandonne alors la solution au refroidissement. Il se dépose de gros cristaux roses, sous forme de table clinorhombiques, qui, séparés de leurs eaux-mères, ont été séchés à l'air sur papier-filtre.

ANALYSE. — L'analyse de ce sel a été faite par combustion, le manganèse a été pesé à l'état de Mn^3O^4 par calcination directe à l'air. Voici les résultats de nos dosages :

Trouvé	I	II	Calculé pour (CH^3CO^2) ² Mn, 4 OH ²
C %	19,55	19,55	19,60
H %	5,79	5,73	5,71
Mn %	22,29	22,48	22,42

Ce produit correspond à la formule de l'acétate manganoux à 4 molécules d'eau: $(CH^3CO^2)^2Mn, 4 OH^2$.

SOLUBILITE.

A) *Solubilité dans l'eau.* — Ainsi qu'il a été dit plus haut, les indications fournies sur ce point par les auteurs cités sont assez divergentes. Aussi, avons-nous jugé utile de refaire cette détermination.

Tout d'abord, il a été constaté qu'une solution saturée à la température ordinaire, et abandonnée en flacon bouché, même à l'obscurité, pendant vingt-quatre heures, devient brune et légèrement trouble. Il n'est donc pas possible de faire l'étude systématique de la solubilité de ce sel en fonction de la température. Cependant, nous avons fait deux déterminations, l'une à 0°, l'autre à 5°, en opérant comme il est indiqué à propos du formiate manganoux. Les nombres trouvés sont donnés ci-après :

Solubilité dans 100 gr. de solution			Solubilité en partie	
du sel tétra- hydraté	du sel an- hydre		du sel tétrahydraté	du sel anhydre
à 0° 33,7	23,8	1 p. pour 2	p. d'eau	1 p. pour 3,2 p. d'eau
à 5° 38,2	27,0	1 p. pour 1,6	p. d'eau	1 p. pour 3,0 p. d'eau

ce qui est en contradiction avec les résultats de GRANT, CADENHEAD et VINING et en accord avec ceux de KLAUER.

B) *Solubilité dans quelques liquides organiques.* — En général le mode opératoire mis en œuvre est identique à celui décrit au sujet de l'azotate, le sel utilisé étant l'acétate manganeux anhydre.

Les proportions d'acétate anhydre dissous à la température de 18° au sein de l'alcool éthylique absolu, de l'alcool méthylique et de la glycérine, sont les suivantes :

1 p. de sel anhydre	pour 23,6 p. d'alcool éthylique,	soit 4,06 pour 100 de solution
1 p.	- 1,45 p. d'alcool méthylique,	- 40,81 -
1 p.	- 18,5 de glycérine	- 5,12 -

Par contre, l'acétate anhydre est insoluble dans les autres dissolvants employés.

Nous avons cherché à déterminer le point de fusion de l'acétate manganeux à quatre molécules d'eau. Ce composé fond vers 66°,5, mais la solution ainsi obtenue commence à se troubler en moins de cinq minutes.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DE L'ACETATE MANGANEUX TETRAHYDRATE.

L'exposé bibliographique précédent montre l'absence d'indication sur la façon dont s'effectue la déshydratation de l'acétate manganeux tétrahydraté.

Les expériences qui sont détaillées plus loin ont eu pour but de chercher à établir l'existence de l'acétate anhydre et d'hydrates intermédiaires entre ce dernier et le sel à quatre molécules d'eau. A cet effet, nous avons soumis l'acétate manganeux tétrahydraté à une série d'essais qui sont rapportés ci-après.

A) *Déshydratation à l'air à la température ordinaire.* — Deux échantillons de ce sel pesant environ 1 gramme ont été exposés à l'air à la température de 17-18° et pesés tous les jours ou tous les deux jours. La déshydratation se poursuit lentement pendant soixante jours pour un degré hygrométrique de l'air

variant de 6 à 9 mm. de mercure. A ce moment, elle est terminée et la diminution de poids atteint 22 %, alors que pour la formation du sel anhydre elle devrait être de 29,38 %. La teneur en eau du sel ainsi isolé est de 1 molécule. Cette constatation est en désaccord avec celle faite par BERZELIUS, qui considère le tétrahydrate comme stable à l'air.

B) *Déshydratation dans l'air en présence de desséchants.* — Plusieurs essais ont été effectués dans l'air en présence de chlorure de calcium, puis d'acide sulfurique et enfin d'anhydride phosphorique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-après.

a) *Déshydratation dans l'air en présence de chlorure de calcium.*

La perte de poids observée après environ 40 jours est de 22,2 %, ce qui donne le sel à une molécule d'eau comme terme final de ces essais.

Les résultats numériques tirés de deux essais fournissent le graphique ci-contre (Fig. 2):

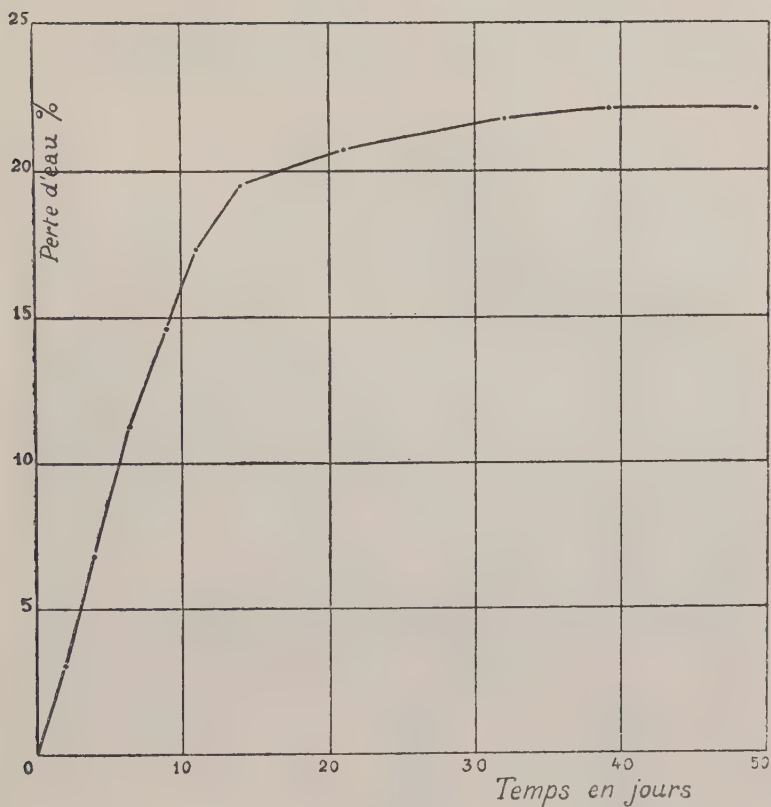
b) *Déshydratation dans l'air en présence d'acide sulfurique à 98,5 %.*

Prises d'essais : A = 1 gr. 728 B = 1 gr. 521.

Température : 16°.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
Jours	(grammes)					
1	0,143	0,127	8,29	8,34	2,87	2,87
2	0,267	0,236	15,43	15,49	1,90	1,89
3	0,337	0,298	19,49	19,56	1,35	1,34
5	0,392	0,346	22,67	22,75	0,91	0,90
7	0,423	0,374	24,47	24,57	0,67	0,66
9	0,446	0,394	25,81	25,90	0,49	0,47
12	0,461	0,406	26,62	26,70	0,38	0,37
16	0,476	0,421	27,53	27,65	0,26	0,25
23	0,493	0,437	28,52	28,71	0,12	0,10
28	0,497	0,445	29,15	29,28	0,03	0,01
48	0,497	0,445	29,15	29,28	0,03	0,01

c) *Déshydratation dans l'air en présence d'anhydride phosphorique.*



(Fig. 2).

Prises d'essais : A = 1 gr. 192

B = 1 gr. 383.

Temps Jours	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
	(grammes)					
10	0,342	0,395	28,67	28,54	0,10	0,12
14	0,350	0,405	29,32	29,30	0,00	0,00
22	0,350	0,405	29,32	29,30	0,00	0,00

En présence d'acide sulfurique ou d'anhydride phosphorique, on obtient le sel anhydre, la déshydratation totale étant réalisée en vingt-huit jours dans le premier cas et en quatorze jours dans le second.

C) *Déshydratation dans le vide.* — Cette étude a été faite de façon systématique à la température de 16-17° en présence :

- a) de chlorure de calcium ;
- b) d'acide sulfurique à 95 % ;
- c) d'anhydride phosphorique.

Dans tous les cas, la perte en eau a conduit à la formation du sel anhydre.

D) *Déshydratation par élévation de température.*

a) *aux températures inférieures à 60°.* — L'acétate manganeux tétrahydraté, par chauffe aux températures de 30°, 40°, 50° et 55°, a perdu respectivement 22,10, 22,01, 21,96 et 22,08 % de son poids initial, en trois jours, 2 jours, 32 heures et 20 heures, ce qui correspond à la formation du sel monohydraté, la perte d'eau théorique, pour avoir ce dernier à partir du tétrahydrate, étant de 22,04 %.

b) *Déshydratation à 60°.* — Le départ d'eau est plus poussé, ainsi que le montre le tableau suivant :

Variation de poids après :	%	Perte de poids correspondant à 4 OH ⁺
5 h.	12,52	
10 h.	21,78	
15 h.	26,40	
20 h.	28,95	29,38 %
26 h.	29,32	
30 h.	29,32	
38 h.	29,32	

La perte de poids observée établit que l'on obtient le sel anhydre après vingt-quatre heures de séjour à l'étuve à 60°.

Cet acétate anhydre, exposé de nouveau à l'air, reprend une molécule d'eau plus ou moins rapidement selon le degré hygrométrique.

L'acétate monohydraté est stable jusque vers 60°, température à laquelle il perd sa dernière molécule d'eau pour former le sel anhydre.

En résumé, les essais poursuivis sur l'acétate manganeux nous ont permis de :

1° préciser le mode de préparation de l'acétate manganeux ;

2° fixer les conditions d'existence de ses deux hydrates et du sel anhydre ;

3° déterminer sa solubilité dans l'eau aux températures de 0° à 5° et son point de fusion.

PROPIONATE MANGANEUX.

A. RENARD (1), en 1887, obtient le propionate manganéux, mais ne donne aucun renseignement sur sa préparation, sa stabilité, ni sur sa composition. C'est le seul travail que nous ayons trouvé sur ce sel de manganèse.

PREPARATION. — Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on verse 10 p. d'acide propionique, 30 p. d'eau et la quantité de carbonate de manganèse pour saturer l'acide mis en œuvre. On chauffe ce ballon à 100° pendant une demi-heure, temps nécessaire pour que la réaction soit complète. On verse son contenu dans une capsule de porcelaine tarée qu'on porte ensuite au bain-marie bouillant jusqu'à poids constant. On est alors en présence d'une masse gommeuse. Ce produit est placé dans un dessiccateur à chlorure de calcium. Après deux jours, le poids ne varie plus et le sel prend l'aspect cristallin.

Les résultats de l'analyse de ce produit sont exprimés ci-après :

	I	II	Calculé pour (C ² H ³ -CO ²) ² Mn, OH ²
C %	32,65	32,69	32,87
H %	5,52	5,54	5,48
Mn % ...	25,07	25,13	25,11

C'est donc le propionate manganéux monohydraté (C²H³-CO²)²Mn, OH² qui se forme dans ces conditions. C'est un sel rose microcristallin qui, exposé à l'air, redevient gommeux par hydratation.

SOLUBILITE. —

A) *Solubilité dans l'eau.* — Il a été fait une détermination à la température du laboratoire. Ce sel est

(1) A. Renard. — C. R., t. 104, p. 913; 1887.

soluble dans l'eau à raison de 1 p. de sel anhydre pour 0,15 p. d'eau, ou 1 p. de sel monohydraté pour 0,11 p. d'eau, soit 86,9 pour 100 de solution en sel anhydre ou 90,6 pour 100 de solution en sel monohydraté.

B) *Solubilité dans les liquides organiques.* — Nous avons également étudié la solubilité du propionate anhydre dans les liquides organiques. Il se dissout dans l'alcool éthylique absolu, l'alcool méthylique et la glycérine ; les valeurs trouvées à la température de 17-18° sont les suivantes :

1 p. de sel anhydre pour 0,50 p. d'alcool éthylique ou 66,6 % de solution ;

1 p. de sel anhydre pour 0,40 p. d'alcool méthylique ou 71,4 % de solution ;

1 p. de sel anhydre pour 1 p. de glycérine ou 50 % de solution.

D'autre part, l'insolubilité de ce sel a été constatée dans les autres dissolvants.

DESHYDRATATION. —

A) *Déshydratation dans l'air sec.* — Ainsi qu'il a été dit plus haut, le sel qu'on obtient dans l'air sec sur du chlorure de calcium est le propionate monohydraté. Ce sel ne varie pas de poids en présence d'acide sulfurique ou même d'anhydride phosphorique. Il est donc stable dans l'air sec à la pression atmosphérique et à la température ordinaire.

B) *Déshydratation dans le vide.*

a) *Vide en présence de chlorure de calcium.* — Ce sel monohydraté, maintenu dans le vide sur du chlorure de calcium, perd assez lentement de son poids.

	I	II	Perte d'eau % calculée pour (C ² H ⁵ -CO ²) ² Mn.OH ²
Prise d'essai	0 gr.847	1 gr.103	
Temps pour obtenir l'équilibre	16 j.	17 j.	
Perte d'eau % ...	8,32	8,29	8,22

Le produit final est donc constitué par le sel anhydre.

b) *Vide sulfurique et vide phosphorique.* — Le même

essai, effectué en présence d'acide sulfurique d'une part et d'anhydride phosphorique d'autre part, a conduit au même résultat, le sel anhydre étant obtenu après un séjour de huit jours dans le vide sulfurique ou de trois jours dans le vide phosphorique.

C) *Déshydratation sous l'action de la chaleur.* — Le propionate manganeux hydraté est stable à l'étuve à 90°, et même à 95°. A 100°, pour des prises d'essais de 1 g. 125 et de 1 g. 037, les pertes de poids constatées à l'équilibre étaient respectivement de 8,34 % et 8,28 %. La teneur en eau pour $(C^2H^5-CO^2)^2Mn$, OH^2 étant théoriquement de 8,22 % ; c'est donc encore le propionate anhydre $(C^2H^5-CO^2)^2Mn$ qui se forme à 100°.

Quel que soit le procédé suivi, le sel anhydre, exposé à l'air, reprend très rapidement son eau d'hydratation.

En résumé, cette étude nous a permis :

1° d'établir la formule du propionate manganeux : $(C^2H^5-CO^2)^2Mn$, OH^2 ;

2° de déterminer sa solubilité dans l'eau, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique et la glycérine ;

3° de préparer le propionate anhydre par déshydratation du sel hydraté, soit dans le vide sec, soit à la température de 100°.

BENZOATE MANGANEUX.

Depuis BERZELIUS, on admettait que le benzoate manganeux était un sel cristallisant avec une molécule d'eau, inaltérable à l'air, exigeant 20 p. d'eau froide pour se dissoudre, et peu soluble dans l'alcool.

K. SEUBERT (1), par l'évaporation spontanée à froid d'une solution mixte de benzoate de sodium et de sulfate de manganèse, obtient le benzoate tétrahydraté. D'après cet auteur, ce sel ne s'effleurit à l'air que très lentement ; chauffé au bain-marie, il perd trois molécules d'eau, et, à 16°, 100 p. d'eau dissolvent 6,55 p. de sel à 4 molécules d'eau.

PREPARATION. — La méthode qui consisterait à faire agir le carbonate de manganèse sur l'acide ben-

(1) K. Seubert. — Ber., t. 20, p. 791.

zoïque en solution, à la température du bain-marie bouillant, se montre infructueuse, en raison de l'hydrolyse très rapide du sel au moment de sa formation. Nous n'avons pu que suivre le procédé de SEUBERT. On prépare une solution de 32,4 p. de benzoate de sodium et de 15,1 p. de sulfate manganoux anhydre dans 800 p. d'eau. Cette solution est abandonnée à l'évaporation spontanée à l'air sec. Il se dépose des lamelles roses qu'on recueille quand il ne reste plus que 100 gr. de solution. On les lave très rapidement à l'eau distillée et on les fait sécher sur papier-filtre. Ces cristaux sont exempts de sulfate. Ils ont été analysés par combustion et par calcination à l'air :

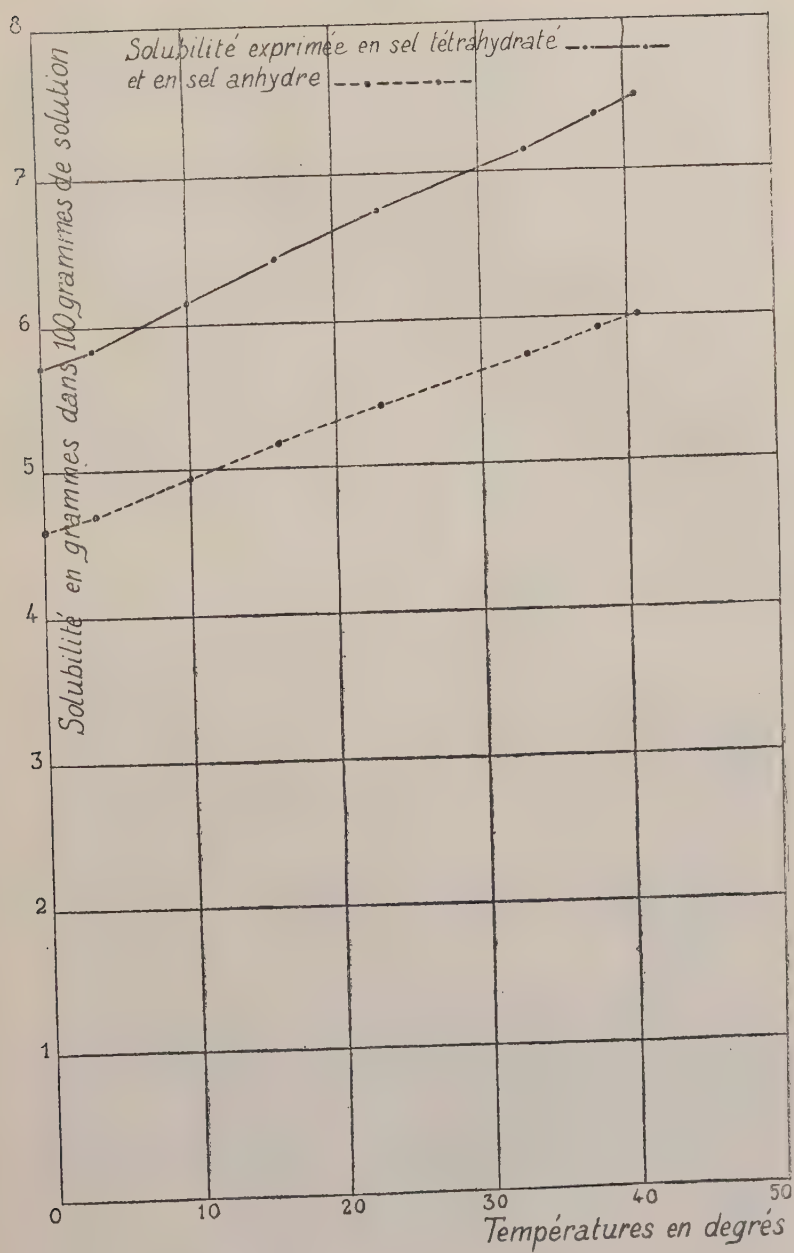
	I	II	Calculé pour (C ⁶ H ⁵ CO ²) ² Mn, 4 OH ⁺
C %	45,13	45,42	45,52
H %	4,88	4,89	4,85
Mn % ...	14,82	14,76	14,87

Cette méthode de préparation nous conduit donc au benzoate manganoux à quatre molécules d'eau : (C⁶H⁵—CO²)²Mn, 4 OH⁺.

SOLUBILITE. —

A) *Solubilité dans l'eau.* — Elle a été déterminée en ajoutant un excès de sel à 25 cm³ d'eau, et en portant le tout dans un thermostat à la température choisie pendant huit heures. Il est nécessaire d'agiter souvent de façon à assurer la saturation de la solution surnageante. Les prises d'essais ont été effectuées avec une pipette filtrante chauffée à une température supérieure à celle du bain, pour éviter toute cristallisation. Ces prises d'essais, pesées dans des cristallisoirs tarés, ont été abandonnées à l'action du vide en présence de chlorure de calcium jusqu'à poids constant. Les résultats obtenus sont les suivants :

Température	Benzoate tétrahydraté dans 100 gr. de solution	Benzoate anhydre dans 100 gr. de solution	soit 1 p. de sel anhydre pour :
0°	5,71	4,60	20,7 p. d'eau
3,5	5,86	4,72	20,1 —
10	6,16	4,96	19,1 —
16	6,43	5,18	18,3 —
23	6,73	5,42	17,4 —
33	7,12	5,73	16,4 —
38	7,34	5,91	15,9 —
41	7,48	6,02	15,6 —



(Fig. 3).

Le diagramme (Fig. 3), établi d'après ces données, représente la courbe de solubilité du benzoate manganéux qui est une droite.

En raison de l'hydrolyse qui commence à se manifester au-dessus de 41°, par l'apparition de flocons bruns au sein de la solution, il ne nous a pas été possible de poursuivre cette étude. Toutefois, en comparant la valeur de la solubilité à 16°, soit 1 p. de sel anhydre pour 18,3 p. d'eau, à celle obtenue par SEUBERT, soit 1 p. de sel anhydre pour 18,9 p. d'eau, on constate que cette dernière est un peu inférieure à la précédente.

B) *Solubilité dans les liquides organiques.* — La solubilité du benzoate anhydre dans quelques dissolvants organiques a été étudiée selon la méthode décrite antérieurement. Certains liquides dissolvent le benzoate dans des proportions notables qui sont indiquées ci-dessous :

Dissolvants	Benzoate anhydre dans 100 gr. de solution à 18°			
Alcool éthylique absolu	6,75	soit 1. p. de sel anhydre pour 14,8p. de dissolvant		
Alcool méthylique	10,85	- 1. p.	-	9,2 p. -
Ether anhydre	0,36	- 1. p.	-	278 p. -
Acétone	2,50	- 1 p.	-	40 p. -
Glycérine	10,30	- 1 p.	-	9,7 p. -

Par contre, ce sel est insoluble dans les autres dissolvants.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU BENZOATE MANGANEUX CRISTALLISE A 4 MOLECULES D'EAU.

A) *Déshydratation à l'air libre.* — Ainsi que l'avait déjà remarqué SEUBERT, ce sel s'effleurit lentement à l'air libre. Les prises d'essais ont été pesées assez régulièrement et, après trois mois d'exposition, leur poids ne variait plus. La perte d'eau était alors de 19,60 % et 19,55 %, ce qui correspond à l'obtention du sel anhydre, le benzoate tétrahydraté renfermant 19,51 % d'eau.

B) *Déshydratation dans l'air en présence de dessé-*

chants. — Ces expériences ont été faites en plaçant le sel dans des dessiccateurs, en présence, soit de chlorure de calcium, soit d'acide sulfurique.

a) *En présence de chlorure de calcium.* — Les résultats obtenus sur chlorure de calcium, en fonction du temps, sont les suivants :

Prises d'essais : A = 0 gr. 863

B = 1 gr. 015.

Temps jours	Perte de poids A B		Perte d'eau % A B		Variation de la composition en eau A B	
	(grammes)					
3	0,047	0,056	5,41	5,52	2,89	2,87
6	0,078	0,093	9,08	9,16	1,65	1,55
9	0,117	0,139	13,63	13,70	1,21	1,20
15	0,150	0,176	17,43	17,40	0,43	0,43
18	0,156	0,183	18,04	18,08	0,31	0,31
24	0,166	0,195	19,20	19,22	0,07	0,07
30	0,167	0,197	19,40	19,44	0,02	0,02
36	0,167	0,197	19,40	19,44	0,02	0,02

Après un mois de séjour sur chlorure de calcium, la déshydratation est totale et conduit au sel anhydre.

b) *En présence d'acide sulfurique.* — Dans ce cas, la déshydratation est complète après douze jours seulement.

C) *Déshydratation dans le vide.* — Dans le vide, on prépare également le sel anhydre, et le temps nécessaire pour l'obtention de ce dernier est indiqué ci-dessous en regard du desséchant employé :

Desséchant	Temps pour obtenir le sel anhydre
Chlorure de calcium	10 jours
Acide sulfurique	6 jours
Anhydride phosphorique	6 heures

D) *Influence d'une élévation de température.* — Quelle que soit la température à laquelle le benzoate tétrahydraté ait été soumis jusqu'à poids constant, nous avons toujours enregistré une perte d'eau voisine de 19,51 %, ce qui correspond à la formation du sel anhydre. La déshydratation est complète :

en 36 heures à 40°
en 15 heures à 70°
en 3 heures à 100°

En résumé, cette étude nous a permis de :

- 1° préciser la préparation du benzoate tétrahydraté;
- 2° établir un diagramme de solubilité dans l'eau entre 0° et 41°;
- 3° montrer que ce sel est instable dès la température ordinaire et que sa déshydratation conduit dans tous les cas au sel anhydre.

Il ne nous a pas été possible d'isoler le benzoate monohydraté signalé par BERZELIUS et par SEUBERT.

OXALATE MANGANEUX

L'oxalate manganoux est mentionné par BERZELIUS dans son « *Traité de Chimie* », sans indication ni de formule, ni de préparation, comme un sel très peu soluble dans l'eau, ayant l'aspect d'une poudre blanche, devenant rosée par dessiccation.

En 1858, GORGEU (1) décrit un procédé de préparation de l'oxalate dihydraté, par action d'une solution d'acide oxalique sur une solution de chlorure manganoux à chaud.

CASTELLAZ (2), en 1888, obtient le même sel en faisant agir le carbonate manganoux sur une solution d'acide oxalique à l'ébullition.

La solubilité dans l'eau a été l'objet de mémoires de la part de HAUSER et WIRTH (3), CHATERJEE et DHAR (4) et de CHAMBERLAIN, HUME et TOPLEY (5) qui, tous, indiquent des valeurs sensiblement identiques pour des températures comprises entre 0° et 93°.

D'après HAUSSMANN et LOWENTHAL (6), l'oxalate dihydraté serait stable à 100°, alors que, d'après LIEBIG (7), SOUCHAY et LENSSSEN (8), et GORGEU (1), il perd ses deux molécules d'eau à cette température.

(1) Gorgeu. — C.R., t. 47, p. 929; 1858.

(2) Castellaz. — B.S.C. (2), t. 50, p. 645; 1888.

(3) Hauser et Wirth. — J. Prakt. Chem., t. 79, p. 358; 1909.

(4) Chatterjee et Dhar. — J. Phys. Chem., t. 28, p. 1009; 1924.

(5) Chamberlain, Hume et Topley. — J. of Chem. Soc., t. 129, p. 2620; 1926.

(6) Haussmann et Lowenthal. — Liebig. Ann. d. Chem., t. 89, p. 103; 1854.

(7) Liebig. — Liebig. Ann. d. Chem., t. 95, p. 116; 1855.

(8) Souchay et Lenssen. — Liebig. Ann. d. Chem., t. 102, p. 47; 1857.

Enfin, B. TOPLEY et L. S. SMITH (1) ont montré, en 1935, que l'oxalate à deux molécules d'eau était stable dans le vide à la température ordinaire.

PREPARATION. — L'oxalate manganoux dihydraté a été préparé selon deux procédés :

1° *Procédé GORGEU.* — Dans une solution de 20 p. de chlorure manganoux pur dans 40 p. d'eau portée au bain-marie bouillant, on verse une solution de 12 p. d'acide oxalique dans 150 p. d'eau ; il se forme un précipité abondant qu'on lave par décantation à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'acide chlorhydrique, et on filtre. Ce précipité blanc microcristallin est alors séché dans un dessiccateur sur chlorure de calcium.

Les dosages de carbone et d'hydrogène faits par combustion, et celui de manganèse par calcination à l'état de Mn^2O^3 , ont donné les résultats suivants :

	I	II	Calculé pour (CO^2-CO^2)Mn, 2 OH^2
C %	13,35	13,30	13,41
H %	2,33	2,32	2,23
Mn % ...	31,03	30,87	30,69

Le sel ainsi obtenu est donc bien l'oxalate manganoux dihydraté : $(CO^2)^2 Mn, 2 OH^2$.

2° — *Procédé CASTELLAZ.* — Dans une liqueur contenant 13 p. d'acide oxalique pour 150 p. d'eau, et maintenue au bain-marie bouillant, on ajoute 13 p. de carbonate de manganèse monohydraté. Il se produit une vive effervescence. Après une demi-heure de chauffage, la réaction est terminée. On lave le sel par décantation, puis on l'essore. Ce dernier présente le même aspect que celui formé dans la préparation précédente.

Le dosage du manganèse, effectué sur ce sel,

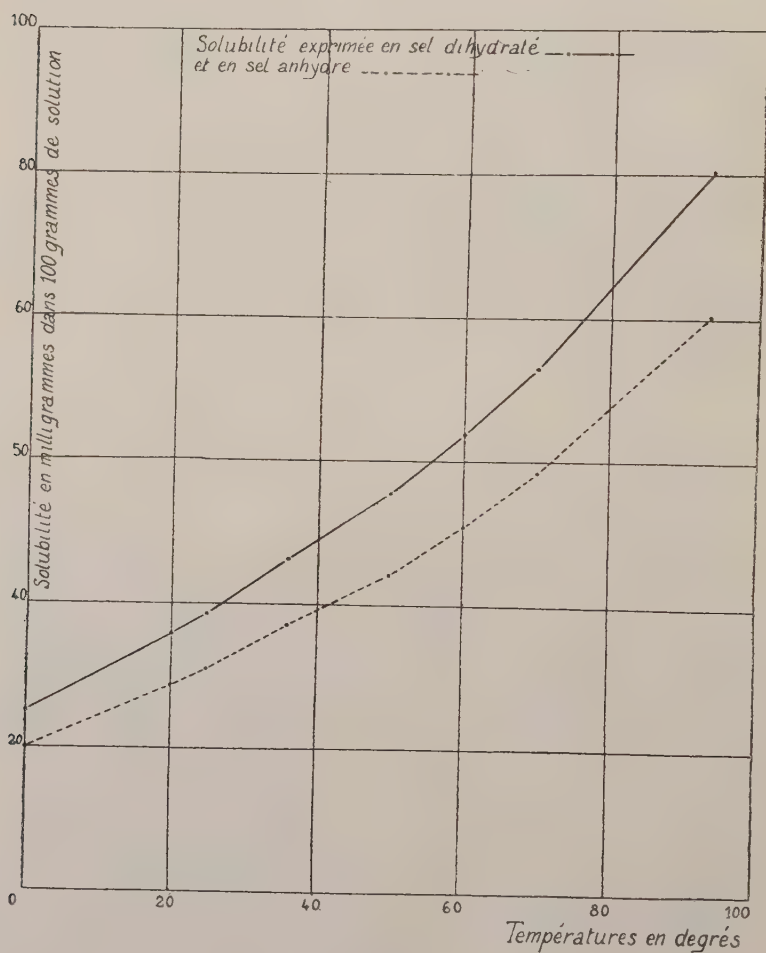
	I	II	Calculé pour (CO^2-CO^2)Mn, 2 OH^2
Mn % ...	30,88	30,75	30,69

établit que, là encore, on isole l'oxalate dihydraté.

(1) B. Topley et L.-S. Smith. — J. of. Chem. Soc., p. 321; 1935.

SOLUBILITE.

A) *Solubilité dans l'eau.* — Plusieurs déterminations ont été faites entre 0° et 93° ; elles sont rapportées Fig. 4 et dans le tableau suivant :



(Fig. 4)

Température	Oxalate dihydraté dans 100 gr. de solution	Oxalate anhydre dans 100 gr. de solution	soit 1 p. d'oxalate dihydraté pour :
0°	0,025	0,020	4.000 p. d'eau
20	0,036	0,029	2.780 —
25	0,039	0,031	2.590 —
36	0,046	0,037	2.150 —
50	0,055	0,044	1.800 —
60	0,064	0,051	1.570 —
70	0,073	0,058	1.370 —
93	0,101	0,080	1.000 —

B) *Solubilité dans les liquides organiques.* — Nous avons trouvé que l'oxalate manganeux anhydre est insoluble dans l'alcool éthylique absolu, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, l'acétone, la glycérine, le benzène, le toluène, l'éther de pétrole, le sulfure et le tétrachlorure de carbone.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DE L'OXALATE MANGANEUX DIHYDRATE.

A) *Action du vide.* — Deux prises d'essais, soumises à l'action du vide phosphorique pendant douze jours, n'ont pas varié de poids ; l'oxalate manganeux à deux molécules d'eau est donc stable dans le vide à la température ordinaire, ce qui est en accord avec les observations de TOPLEY et SMITH.

B) *Déshydratation par élévation de température.* — Il a été relevé dans la bibliographie des divergences au sujet de la stabilité de ce sel à 100°. Nous avons donc repris cette étude, et les résultats obtenus sont résumés ci-après :

Prises d'essais: A = 1 gr. 006

B = 1 gr. 244.

Temps heures	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
	(grammes)					
2	0,016	0,020	1,59	1,63	1,85	1,85
8	0,070	0,088	7,00	7,08	1,34	1,33
15	0,131	0,163	13,04	13,07	0,76	0,76
22	0,191	0,237	19,02	19,05	0,16	0,16
24	0,200	0,247	19,88	19,90	0,11	0,11
48	0,202	0,250	20,07	20,10	0,00	0,00
72	0,202	0,250	20,07	20,10	0,00	0,00

Après un séjour de 48 heures à l'étuve à 100°, ce sel perd ses deux molécules d'eau pour donner le sel an-

hydre. Ce dernier, exposé à l'air, reprend son eau d'hydratation en 15 à 20 jours.

En résumé, nous avons, au cours de ce travail :

1° précisé la solubilité de l'oxalate manganeux dans l'eau pour certaines températures ;

2° confirmé sa stabilité dans le vide ;

3° obtenu le sel anhydre à 100°, ce qui est en accord avec les constatations de GORGEU.

SUCCINATE MANGANEUX

BERZELIUS décrit le succinate manganeux comme étant un sel formé de cristaux réguliers contenant quatre molécules d'eau qu'il perd à 100°, insoluble dans l'alcool et soluble dans dix parties d'eau froide.

La préparation de ce sel est donnée par DOEPPING (1), qui l'obtient en faisant agir le carbonate de manganèse sur une solution chaude d'acide succinique. La déshydratation complète du sel ne serait réalisée, d'après cet auteur, qu'à 200°.

HANDL (2), en 1859, prépare également le succinate tétrahydraté selon le procédé de DOEPPING et en fait une étude cristallographique.

PREPARATION. — Nous avons suivi le procédé indiqué ci-dessus et apporté quelques précisions dans le mode opératoire. Dans une grande capsule de porcelaine, on chauffe au bain-marie, à 70°, 20 gr. d'acide succinique dans 450 gr. d'eau, et on ajoute la quantité de carbonate de manganèse théoriquement nécessaire pour saturer l'acide. Le dégagement d'anhydride carbonique est tumultueux; dès qu'il a cessé, on filtre afin d'éliminer la faible quantité du produit résultant de l'hydrolyse. On abandonne la solution à l'évaporation lente à l'air ou bien dans un dessiccateur à acide sulfurique. Il ne tarde pas à se déposer de beaux cristaux roses ; on les sépare de leurs eaux-mères et on les sèche sur papier-filtre.

(1) Doepping. — Liebig. Ann. d. Chem., t. 47, p. 275; 1843.

(2) Handl. — Jahresbericht über d. Fortschritte d. Chem., p. 279; 1859.

L'analyse de ces cristaux a donné les résultats suivants :

	I	II	Calculé pour (CO ² -CH ² -CH ² -CO ²)Mn, 4OH ²
C %	19,58	19,62	19,75
H %	4,95	5,09	4,94
Mn % ...	22,59	22,47	22,60

Le sel obtenu est donc le succinate manganeux à 4 molécules d'eau d'hydratation:



SOLUBILITE. —

A) *Solubilité dans l'eau.* — Nous avons cherché à établir sa courbe de solubilité dans l'eau en fonction de la température. Les résultats de cet essai sont consignés dans le tableau ci-après et représentés fig. 5.

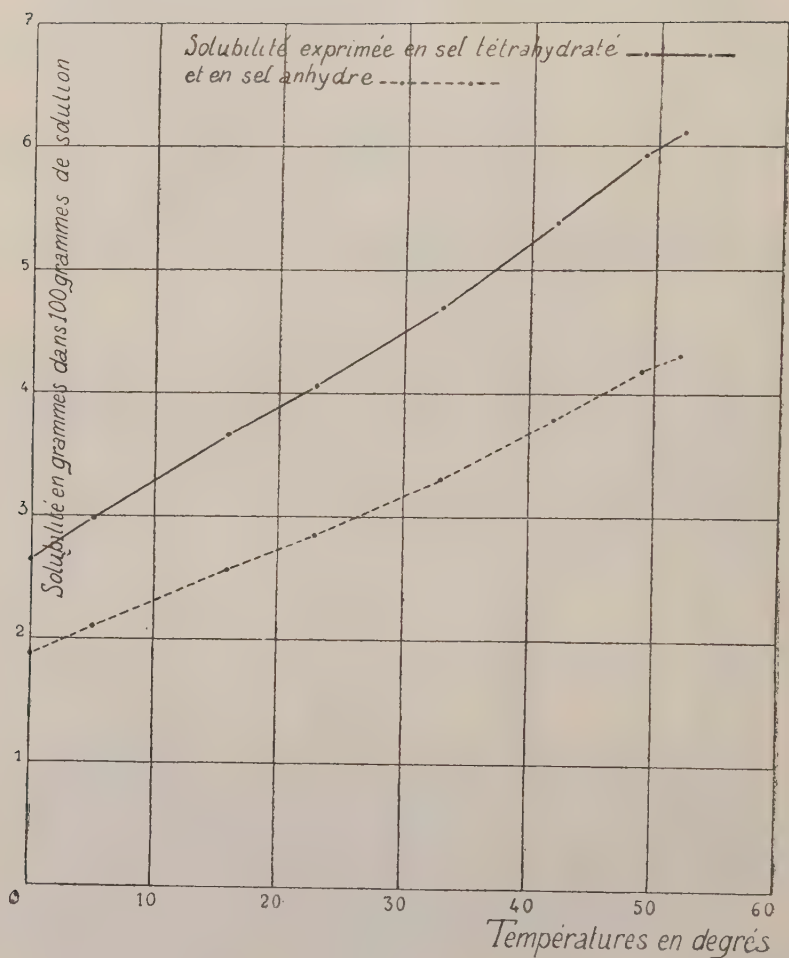
Température	Succinate tétrahydraté dans 100 gr. de solution	Succinate anhydre dans 100 gr. de solution	soit 1 p. de sel anhydre pour :
0°	2,67	1,88	52,2 p. d'eau
5	2,98	2,10	46,6 —
16	3,67	2,58	37,7 —
23	4,06	2,86	33,9 —
33	4,69	3,30	29,3 —
42	5,40	3,80	25,3 —
49	5,94	4,18	22,9 —
52	6,11	4,30	22,2 —

A partir de 52°, le sel commence à s'hydrolyser, aussi n'avons-nous pas dépassé cette température. On constate que la solubilité donnée par BERZELIUS est nettement plus élevée que celle trouvée ci-dessus.

B) *Solubilité dans les liquides organiques.* — A la température de 18°, le succinate anhydre est insoluble dans tous les dissolvants employés.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU SUCCINATE MANGANEUX TETRAHYDRATE.

A) *Action de l'air sec.* — Le succinate manganeux tétrahydraté, placé pendant deux mois dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique, n'a pas varié de poids, ce qui permet de conclure à la stabilité de ce sel dans l'air.



(Fig. 5)

B) *Déshydratation dans le vide.* — Le succinate à quatre molécules d'eau, maintenu dans le vide sur du chlorure de calcium fondu, ne perd pas de poids. Nous l'avons alors soumis à l'action du vide sulfurique, puis du vide phosphorique.

a) *En présence d'acide sulfurique.*

Prises d'essais: A = 0 gr. 619 B = 1 gr. 190.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
jours	(grammes)					
1	0,069	0,132	11,16	11,06	2,49	2,51
2	0,109	0,206	17,58	17,30	1,67	1,70
3	0,136	0,259	21,96	21,74	1,04	1,07
5	0,164	0,315	26,55	26,48	0,42	0,43
8	0,181	0,349	29,43	29,36	0,03	0,04
10	0,182	0,333	29,59	29,64	0,01	0,00
12	0,182	0,353	29,59	29,64	0,01	0,00

L'examen de ce tableau établit que le succinate devient anhydre dans le vide sulfurique en dix jours.

b) *En présence d'anhydride phosphorique.* — Dans le vide phosphorique, nous avons également obtenu le sel anhydre après un séjour de quatre jours seulement.

c) *Influence d'une élévation de température.* — Des prises d'essais de succinate tétrahydraté, placées dans des étuves à 40°, 50°, 60° et 70°, n'ont pas varié de poids après 24 heures. A 75° les résultats sont différents, ainsi que le montre le tableau suivant :

Prises d'essais: A = 1 gr. 110 B = 0 gr. 942.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
heures	(grammes)					
1	0,080	0,068	7,22	7,25	3,03	3,02
2,50	0,202	0,172	18,24	18,26	1,64	1,64
3,50	0,266	0,227	23,95	24,07	0,77	0,74
5	0,288	0,244	25,90	25,92	0,50	0,50
12	0,288	0,244	25,90	25,92	0,50	0,50

L'état d'hydratation du produit ainsi obtenu correspond à celui du succinate à 0,5 mol. d'eau.

Ce dernier s'est montré stable jusqu'à 150°, température à laquelle il y a élimination d'une nouvelle quantité d'eau, la perte de poids totale étant alors de 29,69 % pour A et 29,62 % pour B, ce qui correspond à l'obtention du sel anhydre, le succinate tétrahydraté contenant 29,63 % d'eau. Contrairement aux indications de BERZE-

LIUS et DOEPPING, la déshydratation complète du sel est réalisée vers 150°. Que le sel anhydre ait été isolé dans le vide sulfurique ou phosphorique, ou encore par chauffage à 150°, il reprend ses quatre molécules d'eau en quatre jours environ.

En résumé, nos recherches sur le succinate manganeux tétrahydraté nous ont permis :

1° de préciser les conditions de préparation de ce sel;

2° de déterminer sa courbe de solubilité dans l'eau entre 0° et 52°;

3° d'obtenir le sel anhydre par déshydratation du sel tétrahydraté dans le vide sulfurique ou phosphorique ou encore par chauffage à 150°;

4° de définir la zone de stabilité d'un hydrate intermédiaire, le succinate manganeux à 0,5 mol. d'eau, à savoir entre 75° et 150°.

LACTATE MANGANEUX.

Selon J. GAY-LUSSAC et J. PELOUZE (1), le lactate manganeux est un sel cristallisé rose, s'effleurissant à l'air et retenant cinq molécules d'eau de cristallisation. Pour BERZELIUS, il cristallise avec quatre molécules d'eau. Enfin, ENGELHARDT et MADRELL (2) le considèrent comme étant trihydraté.

PREPARATION. — Ce sel a été préparé d'après la méthode indiquée par les auteurs précédents, à savoir saturation par du carbonate de manganèse, à la température du bain-marie, d'une solution d'acide lactique au quart. On abandonne la solution obtenue à l'évaporation à l'air sec dans un cristalliseur; il se dépose un sel rosé sous forme de croûtes cristallines. Ce sel est le lactate manganeux à trois molécules d'eau:



ainsi que l'établissent les analyses suivantes:

(1) J. Gay-Lussac et J. Pelouze. — Ann. Ch. Phys., (2), t. 52, p. 422; 1833.

(2) Engelhardt et Madrell. — Liebig. Ann. d. Chem., t. 63, p. 107; 1847.

	I	II	III	Calculé pour (CH ³ -CHOH-CO ²) ² Mn, 3 OH ²
C %	24,93	25,00	24,97	25,09
H %	5,66	5,60	5,63	5,57
Mn % ...	19,11	19,04	19,15	19,14

En évaporant, au contraire, une solution de lactate manganeux au bain-marie vers 60°, il se dépose des cristaux, qui séparés rapidement de leurs eaux-mères et séchés sur papier-filtre, ont la composition ci-après :

	I	II
C %	27,29	27,34
H %	5,08	5,12
Mn %	21,07	21,05

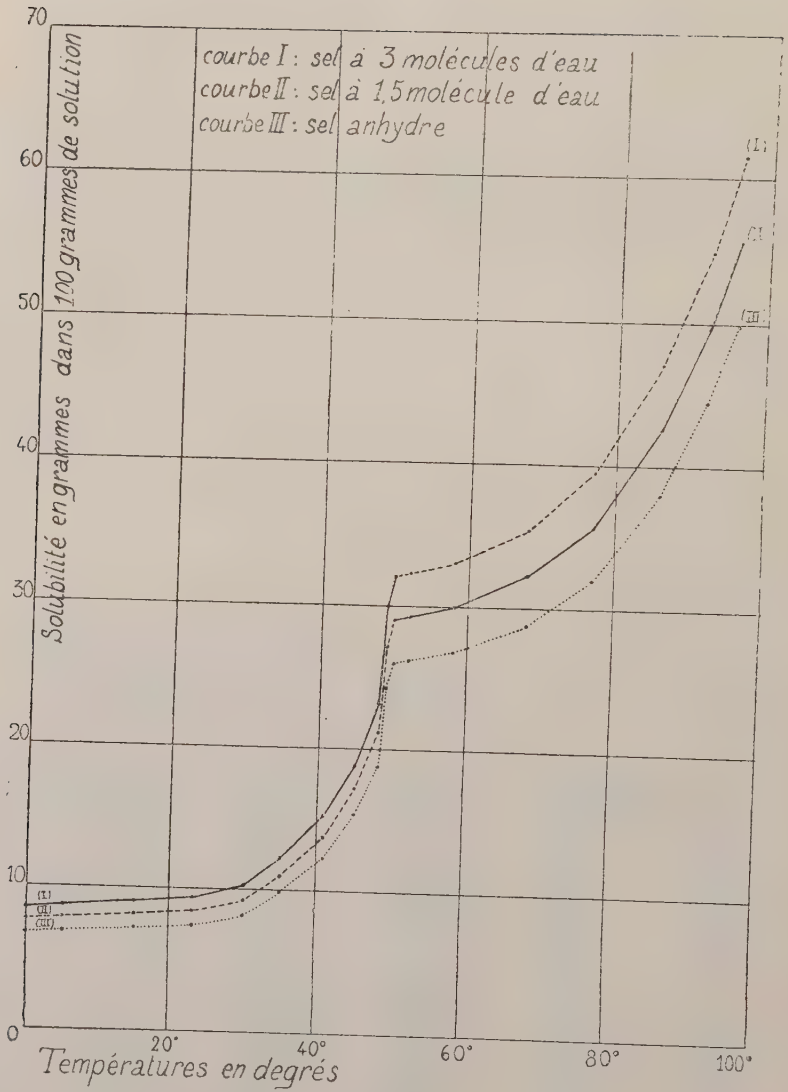
ce qui correspond à la formule du lactate manganeux à 1,5 mol. d'eau : (CH³-CHOH-CO²)² Mn, 1,5 OH².

Suivant la température à laquelle est effectuée la cristallisation, le lactate manganeux peut donc être obtenu à l'état d'hydrate à trois molécules d'eau ou à 1,5 mol. d'eau.

SOLUBILITE.

A) *Solubilité dans l'eau.* — La solubilité dans l'eau, en fonction de la température, a été déterminée selon la méthode décrite au sujet du benzoate manganeux (voir p. 36). Les résultats obtenus sont les suivants:

Température	Lactate à 3 OH ² dans 100 gr. de solution	Lactate à 1,5 OH ² dans 100 gr. de solution	Lactate anhydre dans 100 gr. de solution	soit 1 p. de sel anhydre pour :
0°	8,40	7,61	6,82	13,7 p. d'eau
5°	8,60	7,74	6,94	13,4 —
15°	8,77	7,94	7,12	13,07 —
23°	9,11	8,26	7,41	12,5 —
30°	10,27	9,31	8,35	10,97 —
35°	12,27	11,12	9,97	9,12 —
41°	15,22	13,79	12,36	7 —
45°	18,98	17,20	15,42	5,47 —
48°	23,23	21,05	18,87	4,29 —
49°	30,02	27,20	24,38	3,05 —
50°	32,08	29,06	26,04	2,82 —
52°	32,30	29,26	26,22	2,80 —
58°	33,08	29,97	26,86	2,72 —
68°	35,40	32,16	28,82	2,47 —
77°	39,55	35,83	32,11	2,12 —
86°	46,93	42,54	38,12	1,65 —
92°	54,99	49,82	44,65	1,28 —
96°	61,42	55,64	49,86	1,005 —



(Fig. 6)

Les résultats étant portés sur un graphique (Fig. 6) font apparaître un point d'inflexion en B pour la température de 50°. Etant donné la constatation faite plus haut, il faut admettre que la première branche de courbe, de A en B, correspond à la solubilité du lactate trihydraté, tandis que la deuxième, de B en C, représente celle du lactate à 1,5 mol. d'eau.

B) *Solubilité dans les liquides organiques.* — A 18°, le lactate manganoux anhydre est soluble dans l'alcool méthylique à raison de 2,18 %, soit 1 p. de sel pour 45,8 p. d'alcool. Il est insoluble dans les autres dissolvants employés.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU LACTATE MANGANEUX CRISTALLISE A TROIS MOLECULES D'EAU

A) *Déshydratation dans l'air sec.* — Deux prises d'essais du sel, placées dans un dessiccateur à chlorure de calcium fondu pendant un mois, n'ont pas changé de poids, alors qu'en présence d'acide sulfurique à 98 % ou d'anhydride phosphorique, le sel perd 1,5 mol. d'eau.

Nous donnons ci-dessous les observations faites dans le cas d'utilisation de l'acide sulfurique:

Prises d'essais: A = 1 gr. 244 B = 1 gr. 160.

Temps jours	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
	(grammes)					
1	0,037	0,033	3,00	2,88	2,53	2,55
2	0,070	0,064	5,60	5,52	2,11	2,13
4	0,116	0,108	9,32	9,29	1,52	1,53
8	0,118	0,110	9,48	9,50	1,50	1,49
15	0,118	0,110	9,48	9,51	1,50	1,49
25	0,118	0,110	9,48	9,50	1,50	1,49

B) *Déshydratation dans le vide.*

a) *Vide en présence de chlorure de calcium.* — Les variations de poids trouvées en fonction du temps à la température ordinaire sont consignées ci-après:

Prises d'essais: A = 0 gr. 792 B = 1 gr. 000.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
jours	(grammes)					
1	0,024	0,029	3,02	2,92	2,42	2,54
3	0,064	0,080	8,12	8,04	1,71	1,73
4	0,072	0,090	9,05	8,98	1,56	1,58
5	0,074	»	9,30	»	1,52	»
6	0,074	0,094	9,37	9,40	1,51	1,50
12	0,074	0,094	9,37	9,40	1,51	1,50

Dans le vide, le chlorure de calcium sec ne permet pas de dépasser le stade d'hydrate à 1.5 mol. d'eau.

b) *Vide en présence d'acide sulfurique.* — Les mêmes essais poursuivis dans le vide sulfurique ont conduit aux résultats suivants:

Prises d'essais: A = 1 gr. 280 B = 1 gr. 319.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
	(grammes)					
4 h.	0,046	0,047	3,60	3,54	2,43	2,44
8 h.	0,096	0,098	7,50	7,45	1,81	1,82
12 h.	0,126	0,130	9,83	9,85	1,44	1,44
16 h.	0,129	0,132	10,06	10,00	1,42	1,41
20 h.	0,132	0,137	10,35	10,40	1,36	1,35
44 h.	0,152	0,157	11,88	11,92	1,12	1,11
7 j.	0,226	0,232	17,63	17,59	0,20	0,21
12 j.	0,236	0,243	18,41	18,40	0,08	0,08
15 j.	0,240	0,248	18,87	18,82	0,00	0,01
20 j.	0,240	0,248	18,87	18,82	0,00	0,01

Dans ces conditions, ainsi d'ailleurs qu'en présence d'anhydride phosphorique, la déshydratation est complète, et on obtient le lactate anhydre.

C) *Déshydratation par la chaleur.* — Le lactate manganeux trihydraté est stable à l'air à 40°, et même à 50°. A 55°, il commence à se déshydrater, et nous donnons ci-après, dans un tableau, l'allure de la vitesse du phénomène à cette température.

Prises d'essais: A = 1 gr. 194

B = 1 gr. 320.

Temps heures	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
	(grammes)					
2	0,036	0,044	3,14	3,30	2,51	2,48
6	0,084	0,095	7,05	7,19	1,88	1,86
10	0,111	0,121	9,29	9,20	1,53	1,54
25	0,115	0,126	9,64	9,52	1,48	1,49
45	0,115	0,125	9,64	9,50	1,48	1,49

Après 24 heures de séjour à l'étuve à 55°, le sel a perdu 1,5 mol. d'eau, et le produit restant est constitué par du lactate manganeux à 1,5 mol. d'eau. Ce dernier, abandonné à l'air, reprend en 48 heures environ l'eau éliminée et redonne le lactate trihydraté.

Aux températures de 60°, 70°, 80°, 90°, on est conduit également au même lactate à 1,5 mol. d'eau. Au contraire, à 100°, la déshydratation est totale en 22 heures, ainsi que l'établit le tableau suivant:

Prises d'essais: A = 1 gr. 624

B = 1 gr. 791.

Temps heures	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
	(grammes)					
2	0,163	0,175	10,06	9,80	1,41	1,44
6	0,200	0,217	12,39	12,12	1,05	1,08
12	0,268	0,313	16,50	17,50	0,38	0,22
15	0,287	0,319	17,65	17,93	0,21	0,16
17	0,293	0,327	18,05	18,26	0,14	0,11
22	0,306	0,337	18,86	18,80	0,00	0,00
30	0,306	0,337	18,85	18,80	0,00	0,00

Le lactate anhydre ainsi préparé, maintenu à l'air, fixe en huit jours environ les trois molécules d'eau de cristallisation qu'il avait perdues.

En résumé, cette étude nous a permis:

1° de confirmer la formule du lactate manganeux donnée par ENGELHARDT et MADRELL:



2° de déterminer sa solubilité dans l'eau entre 0° et 96°;

3° d'isoler un hydrate intermédiaire: $2 (\text{CH}^3\text{-CHOH-CO}^2)\text{Mn}$, 3 OH^2 et de fixer ses conditions de formation et de stabilité;

4° d'obtenir le sel anhydre par déshydratation des hydrates précédents, soit à l'étuve à 100° , soit dans le vide sulfurique ou phosphorique.

SALICYLATE MANGANEUX

Signalé par BERZELIUS, c'est MILONE (1) qui indique le principe de sa préparation: action du carbonate manganoux sur l'acide salicylique en solution aqueuse. De plus, cet auteur le décrit comme un dihydrate et constate sa stabilité dans le vide en présence d'acide sulfurique.

PREPARATION. — Nous avons préparé ce sel selon la méthode citée plus haut, et avons cherché à préciser les conditions du mode opératoire. Dans une capsule de porcelaine, on dissout 20 gr. d'acide salicylique dans 200 gr. d'eau, au bain-marie; à cette solution, on ajoute la quantité de carbonate de manganèse théoriquement nécessaire pour saturer la presque totalité de l'acide mis en œuvre. La réaction terminée, on fait cristalliser dans le vide en présence d'acide sulfurique. On obtient ainsi de fins cristaux, légèrement colorés, que l'on sépare de leurs eaux-mères et que l'on sèche à l'air sur papier-filtre.

ANALYSE. — Ces cristaux ont été analysés par combustion et calcination à l'air.

	I	II	Calculé pour $(\text{OH-C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2)\text{Mn}$, 2 OH^2
C %	45,72	45,77	46,03
H %	3,95	3,91	3,83
Mn %	14,97	14,94	15,05

Ce sel correspond donc à la formule du salicylate neutre dihydraté $(\text{C}^6\text{H}^4\text{OH}\text{CO}^2)\text{Mn}$, 2 OH^2 , ce qui est en accord avec les observations de MILONE.

(1) Milone. — Gazz. ch. ital., t. 15, p. 226; 1885.

Nous spécifierons que, pour préparer le sel neutre, il faut éviter de faire entrer en réaction une quantité de carbonate supérieure à la quantité théorique, ce qui entraînerait, d'abord, un brunissement intense de la solution, et, ensuite, la formation de cristaux bruns ayant une teneur en manganèse nettement supérieure à 15,05 pour 100. Nous supposons que, dans ce cas, la fonction acide étant saturée, la fonction phénol entre à son tour en réaction.

SOLUBILITE.

A) *Solubilité dans l'eau.* — Le salicylate manganeux s'hydrolyse en solution aqueuse, aussi n'avons-nous déterminé sa solubilité dans l'eau qu'à 0°; elle est alors de 1 p. de sel anhydre pour 5,56 p. d'eau, soit 15 gr. 23 de sel anhydre pour 100 gr. de solution ou 16 gr. 90 de sel dihydraté dans 100 gr. de solution.

B) *Solubilité dans les liquides organiques.* — La solubilité du salicylate anhydre dans divers liquides organiques à 19° est donnée ci-après:

Alcool éthylique absolu:	1 p.	de sel pour 3,5 p. d'alcool, soit 22,2 % de la solution
Alcool méthylique	1 p.	- -- 3,2 p. d'alcool, -- 23,8 % -
Acétone	1 p.	- -- 7,9 p. d'acétone, -- 11,23 % -
Glycérine	1 p.	- -- 20 p. de glycérine, -- 4,76 % -

En outre, ce sel est insoluble dans l'éther anhydre, le chloroforme, le benzène, le toluène, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU SALICYLATE MANGANEUX DIHYDRATE

A) *Déshydratation dans le vide.* — Le salicylate manganeux dihydraté est stable dans le vide en présence de chlorure de calcium ou d'acide sulfurique à 98,5 %, ainsi que l'avait signalé MILONE, mais en présence d'anhydride phosphorique il se déshydrate assez lentement, ainsi que l'établissent les résultats ci-dessous obtenus à la température de 17°:

Prises d'essais: A = 1 gr. 064

B = 1 gr. 121.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
jours	(grammes)					
2	0,022	0,022	2,10	2,00	1,57	1,59
4	0,032	0,038	3,06	3,42	1,38	1,31
8	0,051	0,054	4,76	4,81	1,03	1,02
16	0,075	0,079	7,05	7,07	0,57	0,57
20	0,086	0,092	8,12	8,20	0,36	0,34
30	0,099	0,105	9,32	9,38	0,11	0,10
40	0,105	0,110	9,84	9,86	0,00	0,00
50	0,105	0,110	9,84	9,86	0,00	0,00

Le salicylate anhydre de manganèse peut donc être obtenu par déshydratation dans le vide phosphorique à la température ordinaire.

B) *Déshydratation par la chaleur.* — Stable jusqu'à 100°, le salicylate dihydraté ne perd son eau d'hydratation qu'à 105° et, contrairement à ce qu'avait observé MILONE, la déshydratation est alors complète, ainsi que le prouvent les résultats rassemblés dans le tableau suivant:

Prises d'essais: A = 1 gr. 165

B = 1 gr. 308.

Temps	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
heures	(grammes)					
1	0,074	0,081	6,32	6,20	0,72	0,74
3	0,098	0,108	8,40	8,26	0,30	0,33
5	0,106	0,119	9,09	9,12	0,16	0,15
7	0,115	0,129	9,85	9,84	0,00	0,00
10	0,115	0,129	9,85	9,84	0,00	0,00

Le sel anhydre ainsi préparé, abandonné à l'air, reprend en deux jours ses deux molécules d'eau d'hydratation.

A 120°, il perd 10 à 10,05 % de son poids; la déshydratation doit alors être accompagnée d'une légère décomposition, car le produit, après chauffage, n'est plus entièrement soluble dans l'eau et ne reprend pas son poids initial par exposition à l'air.

En résumé, au cours de ces recherches, nous avons:

1° déterminé la solubilité du salicylate manganoux dans l'eau et quelques liquides organiques;

2° obtenu le sel anhydre par déshydratation du dihydrate, soit dans le vide phosphorique à la température ordinaire, soit par chauffage à 105°.

TARTRATE MANGANEUX

SCHEELE (1), en 1774, prépare le tartrate manganoux par double décomposition entre deux solutions, l'une de tartrate de potassium et l'autre de sel manganoux. Ce mode opératoire est précisé plus tard par PFAFF (2), THOMSON (3) et surtout par DOBBIN (4), qui donne la formule de ce sel et indique qu'à 100° il perd 14 % de son poids, alors qu'à 180° on obtient le sel anhydre.

PREPARATION. — Nous avons essayé d'obtenir ce sel à partir de l'acide tartrique et du carbonate de manganèse.

On chauffe au bain-marie une capsule de porcelaine contenant 500 p. d'eau, 40 p. d'acide tartrique et une quantité de carbonate de manganèse suffisante pour saturer seulement 36 p. d'acide, soit 29 parties. La réaction, assez vive au début, se ralentit de plus en plus. Après six heures de chauffage, en agitant, elle est terminée, et le tartrate formé constitue un dépôt cristallin au fond du récipient. On laisse refroidir, on décante les eaux-mères et on lave le sel à l'eau distillée froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'acide tartrique.

ANALYSE. — Le tartrate, séché à l'air, a été analysé selon les procédés habituels:

	I	II	Calculé pour $C^4H^4O^8Mn, 2 OH^1$
C %	19,91	19,99	20,08
H %	3,38	3,38	3,35
Mn % . . .	23,02	22,95	22,98

(1) Scheele. — Kongl. Vetenskapsacad. Handlingar, t. 35, p. 95; 1774.

(2) Pfaff. — Schweigger's J., t. 4, p. 376; 1812.

(3) Thomson. — Attempt to establish the first Pr. of Ch. by Exp., t. 2, p. 353; 1825, et Syst. of Ch., t. 3, p. 89; 1802, et 6° édit., t. 2, p. 583; 1820.

(4) Dobbin. — J. Am. Chem. Soc., t. 41, p. 934; 1919.

Le tartrate obtenu renferme deux molécules d'eau de cristallisation, $C^H^O^Mn$, $2 OH^2$, et a la même composition que celui préparé par double décomposition. C'est un sel rose microcristallin.

SOLUBILITE.

A) *Solubilité dans l'eau.* — La solubilité du tartrate manganeux dans l'eau, déterminée à diverses températures, a conduit aux résultats suivants:

Température	Tartrate dihydraté dans 100 gr. de solution	Tartrate anhydre dans 100 gr. de solution	soit 1 p. de sel anhydre pour :
4°	0,312	0,265	375 p. d'eau
30°	0,321	0,273	
58°	0,326	0,277	
77°	0,327	0,278	
92°	0,329	0,279	355 p. d'eau

Ce sel est donc très peu soluble dans l'eau et il ne l'est guère plus à chaud qu'à froid. Cependant, les quantités trouvées sont un peu supérieures à celles indiquées par FLEISHER (1), soit 1 p. de sel pour 460 parties d'eau à 100°.

B) *Solubilité dans les liquides organiques.* — Nous avons constaté que le tartrate manganeux anhydre est insoluble dans tous les dissolvants employés.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU TARTRATE MANGANEUX DIHYDRATE

A) *Action de l'air en présence de desséchants.* — Des prises d'essais de ce sel, placées dans des dessiccateurs en présence de chlorure de calcium, d'acide sulfurique et d'anhydride phosphorique, n'ont pas varié de poids. Le tartrate dihydraté est donc stable dans l'air sec.

B) *Déshydratation dans le vide.* — Le sel à deux molécules d'eau, soumis à l'action du vide jusqu'à poids constant, nous a conduit à des résultats sensiblement identiques, soit que l'on opère en présence de chlorure

(1) A. Fleisher. — Ber., t. 5, p. 350.

de calcium, d'acide sulfurique ou d'anhydride phosphorique.

Action du vide sur	Perte de poids %	Temps pour obtenir l'équilibre	Etat d'hydratation du sel obtenu
Cl ² Ca	13,07	10 jours	0,28
SO ⁴ H ²	13,21	4 jours	0,26
P ² O ⁵	13,52	3 jours	0,24

Dans tous les cas, la déshydratation n'a été que partielle, le sel retenant finalement environ 1/5 de molécule d'eau.

C) *Déshydratation par la chaleur.* — FLEISHER indique la température de 150° et DOBBIN celle de 180° comme étant indispensable pour éliminer les deux molécules d'eau du sel.

Nous avons repris l'étude de la déshydratation de ce composé, en fonction de la température, et nous donnons ci-dessous les résultats trouvés:

Température	Perte de poids %		Etat d'hydratation du sel obtenu	
	I	II	I	II
48°	0,00	0,00	2,00	2,00
50°	10,01	10,04	0,66	0,65
55°	13,64	13,66	0,19	0,19
100°	14,00	14,02	0,14	0,14
150°	15,06	15,07	0,00	0,00

Le tartrate manganoux est stable à l'air jusqu'à 50°, température à laquelle il commence à perdre de l'eau en se décolorant en partie, mais ce n'est qu'à 150° qu'on obtient le sel anhydre, la perte théorique étant de 15,07 % d'eau. Ce fait confirme donc les observations de FLEISHER.

Le tartrate anhydre, exposé à l'air, reprend deux molécules d'eau en dix jours environ.

En résumé, cette étude nous a permis:

1° de préparer le tartrate manganoux dihydraté par action du carbonate de manganèse sur une solution d'acide tartrique;

2° de préciser la solubilité dans l'eau de ce sel;

3° d'obtenir le sel anhydre à 150° par déshydratation du sel dihydraté, alors que, dans le vide, le sel retient encore 1/5^e molécule d'eau environ.

CITRATE MANGANEUX

En 1843, HELDT (1) obtient le citrate manganoux à une molécule d'eau en faisant digérer le carbonate de manganèse dans un excès d'acide citrique. Plus tard, KAEMMERER (2) conteste les résultats trouvés par HELDT et prépare plusieurs citrates de manganèse,

$C^6H^6O^7Mn + 0,5 OH^2$

$(C^6H^6O^7)^2Mn^3 + 9 OH^2$, $(C^6H^4O^7)^2H^2Mn^5 + 15 OH^2$,
 $(C^6H^4O^7)^4H^2Mn^7 + 18 OH^2$, à partir de l'acétate manganoux et de l'acide citrique.

Il nous a paru intéressant de voir si le citrate manganoux signalé par HELDT existe réellement.

PREPARATION. — Pour préparer ce sel, il est nécessaire, comme dans le cas du tartrate, d'opérer en présence d'un excès d'acide citrique, afin d'éviter la formation de sels plus ou moins basiques. On chauffe au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, 10 p. d'acide citrique, 200 p. d'eau et la quantité de carbonate manganoux nécessaire pour saturer 9 p. d'acide, soit 5,5 parties. L'effervescence étant terminée, on constate qu'il s'est déposé un sel au fond de la capsule, on décante les eaux-mères, on lave le précipité à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'acide citrique. On isole ainsi un précipité rosé microcristallin dont nous avons fait l'analyse après séchage à l'air:

	I	II	Calculé pour $C^6H^6O^7Mn, OH^2$
H %	2,32	2,35	2,28
C %	27,19	27,25	27,37
Mn % ...	20,90	20,91	20,87

Le produit obtenu répond à la formule $C^6H^6O^7Mn, OH^2$, ainsi que l'avait indiqué HELDT.

SOLUBILITE.

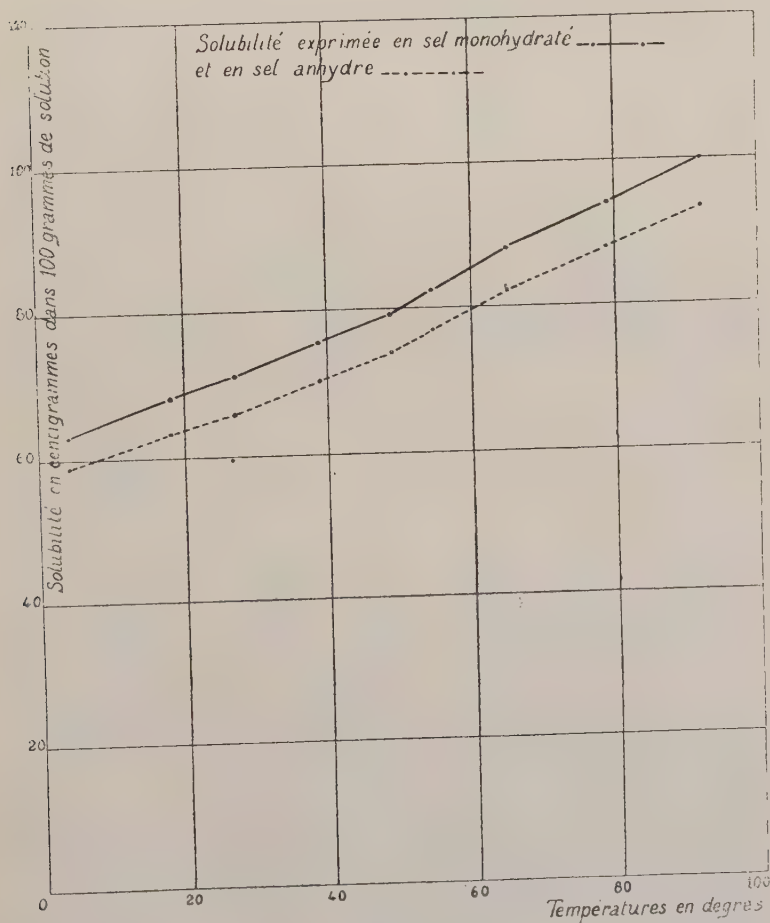
A) *Solubilité dans l'eau.* — Le citrate manganoux est peu soluble dans l'eau, ainsi que l'avait déjà signalé HELDT.

Nous avons établi la courbe de solubilité en fonction de la température. Les résultats obtenus sont les suivants:

(1) Heldt. — Lieb. Ann. d. Chem., t. 47, p. 180; 1843.

(2) Kaemmerer. — Lieb. Ann. d. Chem., t. 148, p. 316; 1868.

Température	Citrate hydraté dans 100 gr. de solution	Citrate anhydre dans 100 gr. de solution	soit 1 p. de sel anhydre pour :
4°	0,63	0,59	163 p. d'eau
18°	0,68	0,63	155 —
27°	0,71	0,66	149 —
39°	0,75	0,70	140 —
49°	0,79	0,74	133 —
55°	0,82	0,77	128 —
65°	0,88	0,82	121 —
79°	0,94	0,88	112 —
92°	1,00	0,93	107 —



(Fig. 7)

B) *Solubilité dans les liquides organiques.*

A 18°, le citrate manganoux anhydre (préparé comme nous le verrons plus loin) est insoluble dans l'alcool éthylique anhydre, l'alcool méthylique, l'éther anhydre, le chloroforme, l'acétone, la glycérine, le benzène, le toluène, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION
DU CITRATE MANGANEUX MONOHYDRATE

A) *Action du vide.* — Aucune perte de poids n'a été enregistrée après un séjour de douze jours de ce sel dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. On peut donc le considérer comme stable dans ces conditions.

B) *Déshydratation par la chaleur.* — Le citrate monohydraté, maintenu à l'étuve jusqu'à une température voisine de 200°, ne subit aucune altération. A partir de cette température, un départ d'eau se manifeste en s'accéléralant assez rapidement et on obtient finalement le sel anhydre, ainsi que le montrent les résultats ci-dessous:

Prises d'essais: A = 2 gr. 837 B = 2 gr. 600.

Temps heures	Perte de poids		Perte d'eau %		Variation de la composition en eau	
	A	B	A	B	A	B
	(grammes)					
2	0,091	0,087	3,20	3,35	0,53	0,51
4	0,123	0,115	4,35	4,42	0,37	0,36
8	0,169	0,155	5,94	5,98	0,13	0,12
16	0,193	0,178	6,82	6,85	0,00	0,00
24	0,193	0,178	6,82	6,85	0,00	0,00

Le citrate anhydre est un produit blanc qui reprend une molécule d'eau de cristallisation après vingt-cinq jours d'exposition à l'air.

En résumé, cette étude nous a permis:

1° de préparer le citrate manganoux monohydraté par action du carbonate de manganèse sur l'acide citrique en solution, ainsi que l'avait déjà signalé HELDT;

2° d'obtenir le citrate anhydre à la température de 200°.

PYROGÉNATION FRACTIONNÉE DANS LE VIDE

Nous avons consacré cette partie de notre travail à l'étude des produits gazeux qui prennent naissance lors de la pyrogénéation dans le vide, ainsi qu'à celle du résidu au point de vue de sa teneur en oxyde de manganèse, en ayant soin d'opérer dans des limites et des conditions de température convenablement choisies.

Le mode opératoire suivi a été inspiré par la technique imaginée et mise au point par le Professeur LEBEAU (1), pour l'étude de la pyrogénéation fractionnée des combustibles fossiles.

Appareillage. — L'appareil utilisé dans ces essais (fig. 8), est constitué par un tube de silice transparent, fermé à une extrémité, l'autre étant munie d'un bouchon rodé terminé par une canalisation. Celle-ci, grâce à un joint de Golaz, est reliée à un condensateur ordinaire, puis à une ampoule en forme de poire contenant de l'anhydride phosphorique et, finalement, à une trompe à mercure du type Schlœsing. Cette trompe sert à deux usages, tout d'abord à faire un vide poussé dans l'appareil, ensuite à extraire les gaz au cours de la décomposition par la chaleur.

En outre, il a été branché en dérivation un manomètre permettant de suivre les variations de pression à l'intérieur de l'appareil, ainsi qu'une petite cloche reposant elle-même sur une cuve à mercure. Les diffé-

(1) P. Lebeau. — C.R., t. 177, p. 319; 1923.

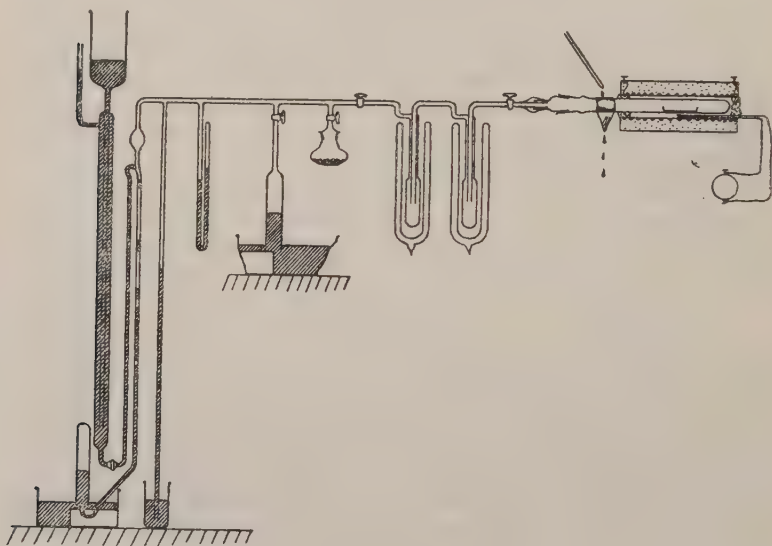
— Ch. et Ind., t. 14, p. 10; 1925.

— Ch. et Ind., t. 19, N° 4 bis, p. 73; 1928.

— Ann. Off. Nat. Comb. liq., p. 19; 1929.

rentes parties peuvent être isolées à l'aide de robinets, ainsi que le montre le schéma, et sont soudées entre elles afin d'assurer une parfaite étanchéité.

La nacelle contenant la prise d'essai du sel à étudier est introduite à l'intérieur du tube de quartz. Son chauffage est assuré à l'aide d'un four électrique. Nous avons vérifié qu'à l'intérieur de ce dernier existe une zone de même température dont la longueur est au moins égale au double de celle de la nacelle. Au-dessous de 300° la température est indiquée par un thermomètre à mercure et, de 300° à 1.000° , par un couple thermoélectrique platine — platine rhodié.



(Fig. 8)

Ce dispositif permet d'effectuer la décomposition des sels dans le vide à la température choisie et de recueillir les produits gazeux susceptibles de se former.

Certains sels donnant naissance à des produits liquides et solides, leur condensation est effectuée, d'une part, dans les condensateurs plongés dans un mélange de neige carbonique et d'acétone qui permet d'obtenir une température voisine de -80° , d'autre part, sur les

parois du tube de silice par refroidissement au moyen d'un mince filet d'eau qu'on laisse couler sur une petite bande de papier-filtre de 10 cm. de large environ.

Analyse des mélanges gazeux. — Les gaz, recueillis dans une éprouvette sur la petite cuve de la trompe Schlöesing au cours de la décomposition thermique, sont mesurés en volume, à l'aide de jauges graduées, sur la cuve à mercure. Après avoir noté les conditions de température et de pression sous lesquelles les mesures ont été effectuées, les volumes sont ramenés à 0° et sous une pression de 760 mm.

La détermination quantitative des constituants a été faite selon la technique de LEBEAU et DAMIENS (1). Le principe de cette technique est basé sur la séparation du mélange gazeux en deux portions, l'une non condensable, l'autre condensable sans pression appréciable à la température de l'air liquide. La première fraction peut renfermer l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le méthane et l'oxygène. La deuxième fraction peut contenir l'anhydride carbonique, les carbures acétyléniques, les carbures éthyléniques et les carbures saturés, sauf le méthane.

Ces deux portions isolées sont alors analysées séparément.

L'analyse des gaz a été effectuée sur la cuve à mercure à l'aide des réactifs suivants. Pour l'anhydride carbonique, une solution de potasse à 40 %; pour les carbures acétyléniques le réactif à base d'iodomercurate de P. LEBEAU et A. DAMIENS (1); pour les carbures éthyléniques supérieurs, l'acide sulfurique à 63° Baumé; pour l'éthylène, le réactif sulfovanadique de P. LE-

(1) P. Lebeau et A. Damiens. — C. R., t. 156, p. 144, 325 et 557; 1913, et Ann. phys. chim. (9), t. 8, p. 221; 1917.

(1) Lebeau et Damiens (Ann. phys. chim. (9), t. 8, p. 240; 1917) :

Iodure mercurique	25 gr.
Iodure de potassium	30 gr.
Eau distillée	100 gr.

Au moment de l'emploi, ce réactif est alcalinisé par un petit fragment de potasse.

BEAU et A. DAMIENS (1); pour l'oxygène, le pyrogallate de potasse; pour l'oxyde de carbone, le réactif cuivreux de P. LEBEAU et CH. BEDEL (2). En ce qui concerne le résidu gazeux ne contenant plus que l'hydrogène et le méthane ou les carbures saturés supérieurs, nous avons déterminé la teneur de ces derniers composés par une combustion eudiométrique. Dans les résultats obtenus, tous les carbures saturés ont été exprimés en méthane.

La décomposition thermique dans le vide de chaque sel a été conduite de la façon suivante. Dans un essai préliminaire assez rapide, nous permettant d'atteindre environ 400° en une heure, nous avons déterminé approximativement le point de décomposition commençante. Dans un second essai, ce point a été corrigé en stabilisant la température quand elle était inférieure de 20° environ au premier point trouvé, puis une élévation à la vitesse de 10° par heure nous donnait avec exactitude le point cherché.

Pour les sels ne se décomposant pas entièrement à cette température, nous avons poursuivi l'opération en élevant la température de 100° en un quart d'heure, en la maintenant pendant trois quarts d'heure, temps suffisant pour extraire la presque totalité des gaz dégagés, et en montant à nouveau de 100°, et ainsi de suite jusqu'à 1.000°.

Les volumes de gaz recueillis pour chaque palier de 100° sont exprimés en centimètres cubes par gramme de sel.

Après refroidissement du tube laboratoire, nous avons examiné les différents produits formés et analysé le résidu ainsi que les gaz recueillis.

(1) Lebeau et Damiens (Ann. phys. chim. (9), t. 8, p. 246; 1917):

Anhydride vanadique	1 gr.
Acide sulfurique à 64° Baumé	100 gr.

(2) Lebeau et Bedel (C. R., t. 179, p. 108; 1924):

Oxyde cuivreux	5 gr.
B-naphtol	10 gr.
Acide sulfurique à 66° Baumé	95 gr.
Eau	5 gr.

Les résultats numériques concernant les gaz ont permis de tracer des graphiques représentant l'allure de leur dégagement fractionné au cours de la pyrogénéation de ces sels.

AZOTATE MANGANEUX

La décomposition par la chaleur de l'azotate manganeux a fait l'objet de nombreux travaux, entre autres de SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1), BELSTEIN (2), DITTE (3), GORGEU (4), GUNTZ et F. MARTIN (5), et surtout de DUBOIS (6). Ce dernier aboutit aux conclusions suivantes : l'azotate manganeux à 6 mol. d'eau laisse vers 280° un bioxyde impur ($\text{MnO}^{1,95}$) qui, par lavages répétés à l'acide azotique, puis à l'eau, donne le bioxyde pur.

Cette étude a été reprise en opérant dans le vide avec l'appareillage précédemment décrit.

La décomposition a été effectuée en partant de l'azotate manganeux monohydraté, en ayant soin d'interposer, sur le passage du gaz, deux condenseurs plongés chacun dans l'air liquide.

L'expérience a été conduite en élevant la température de 20° en cinq minutes, en maintenant cette nouvelle température constante pendant vingt-cinq minutes, et ainsi de suite de manière à constituer des paliers de trente minutes environ.

Vers 140°, le sel perd de l'eau, ainsi qu'on le constate par l'apparition de givre dans le premier condenseur.

Le départ de la dernière molécule d'eau est accompagné d'une décomposition du sel. On se rend compte de ce phénomène en réchauffant le premier condenseur à la température de — 15°, ce qui permet au peroxyde d'azote de se volatiliser rapidement pour venir se rassembler dans le condenseur suivant, refroidi vers — 180°.

(1) Sainte Claire-Deville. — Ann. Ch. Phys. (4), t. 38, p. 10; 1853.

(2) Belstein. — Ch. Centr. Bl., p. 759; 1873.

(3) Ditte. — Ann. Ch. Phys. (5), t. 18, p. 320; 1879.

(4) Gorgeu. — C. R., t. 88, p. 796; 1880.

(5) Guntz et F. Martin. — B. S. C. (4), t. 5, p. 1004; 1909.

(6) Dubois. — C. R., t. 198, p. 1502; 1934.

En continuant à élever la température, on voit apparaître vers 190° un produit solide bleu-vert (anhydride azoteux) dans le condenseur à la zone d'affleurement de l'air liquide.

A une température légèrement supérieure, aux environs de 210°, on commence à recueillir de l'oxygène à la trompe Schloesing. Ce dégagement est plus abondant à 260°, puis se ralentit jusqu'à 380°; à cette température, il s'accroît à nouveau et cesse complètement.

La chauffe a ensuite été poussée jusqu'à 400° sans qu'on puisse observer ni nouveau départ de gaz, ni même un dépôt dans le premier condenseur.

Après avoir laissé refroidir et isolé le tube laboratoire, nous avons réchauffé les condenseurs jusqu'à — 90°. Il s'est alors dégagé un nouveau gaz qui, mis en contact d'un excès d'oxygène, a donné quantitativement du peroxyde d'azote. C'était donc du bioxyde d'azote.

Ce dégagement terminé, les condenseurs ont été à nouveau plongés dans l'air liquide, puis isolés du reste de l'appareil. Nous y avons alors introduit 10 cm³ d'une solution de potasse 2N et avons laissé l'ensemble se réchauffer lentement. La combinaison des produits restant avec la potasse s'est effectuée sans dégagement gazeux.

En fin d'expérience, nous étions donc en présence d'un résidu dans la nacelle, d'une solution alcaline de produits azotés des condenseurs et enfin de gaz recueillis à l'aide de la trompe à mercure. Ces divers produits ont été analysés.

1° *Résidu contenu dans la nacelle.* — Le contenu de la nacelle a été pesé :

Poids d'azotate monohydraté	Poids de résidu	MnO ² correspondant à la prise d'essai
(grammes)	(grammes)	(grammes)
1,2710	0,5602	0,5612
1,1936	0,5267	0,5271

Ce résidu est de couleur noire et exempt d'azotate. Nous y avons dosé, d'une part, le manganèse par calcination à l'état de Mn²O³, d'autre part, l'oxygène par la

méthode à l'acide oxalique. Voici les résultats trouvés :

	I	II	III	Calculé pour MnO^3
Mn %	63,25	63,34	63,26	63,21
O %	36,55	36,72	36,70	36,79

On obtient donc ainsi du bioxyde de manganèse pur et anhydre.

Ce bioxyde de manganèse, soumis à l'action de la chaleur dans le vide, commence à perdre de l'oxygène vers 440°.

Après une chauffe d'une heure à 450°, le dégagement cesse pour ne reprendre qu'à 900° et se poursuivre jusqu'à 910°. Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous :

Prise d'essai de MnO^3 ... 0 gr. 6823.

Température	Oxygène recueilli	Oxygène calculé	pour obtenir
	cm ³	cm ³	
440-450°	43,37	43,91	Mn^2O^3
900-910°	44,05	—	Mn^3O^4

Température	Poids de Résidu	Résidu calculé	pour obtenir
	cm ³	cm ³	
440-450°	0,6330	0,6310	Mn^2O^3
900-910°	0,5995	0,5986	Mn^3O^4

Par conséquent, vers 440-450°, ce bioxyde de manganèse perd de l'oxygène pour fournir le sesquioxyde Mn^2O^3 . Celui-ci, porté vers 900-910°, subit une décomposition avec nouveau départ d'oxygène pour donner naissance à l'oxyde salin Mn^3O^4 .

2° *Gaz dégagés.* — Le bioxyde d'azote et l'oxygène recueillis ont été mesurés en volume à 0° et 760 m/m. et exprimés en cm³ par gr. d'azotate monohydraté :

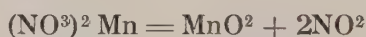
	I	II	III
NO	18,25	16,71	14,90
Oxygène :			
entre 210° et 260°	5,65	4,80	5,90
à 260°	7,55	8,55	7,95
entre 260° et 380°	4,90	5,40	4,25
à 380°	8,00	7,20	9,25
Total	26,10	25,95	27,35

3° *Contenu des condenseurs.* — Le contenu des condenseurs est un mélange d'azotite et d'azotate de potassium. Dans le cas de la troisième expérience nous avons dosé l'azote total à l'état d'ammoniaque selon la méthode indiquée pour le dosage de l'acide azotique dans l'azotate manganoux (voir p. 16).

La quantité d'azote ainsi trouvée était de 0 gr. 131 pour 1 gr. d'azotate monohydraté. Or la quantité théorique aurait dû être de 0 gr. 142. La différence est presque exactement représentée, quoique par défaut, par le bioxyde d'azote recueilli, auquel correspond 0 gr. 010 d'azote.

En résumé, l'azotate manganoux monohydraté commence à se décomposer dès 140° en perdant sa dernière molécule d'eau. Cette décomposition se poursuit au fur et à mesure qu'on élève la température et est complètement terminée à 380°.

Finalement, on peut écrire qu'elle se fait en donnant, d'une part, du bioxyde de manganèse, et, d'autre part, du peroxyde d'azote:



Mais aux températures auxquelles on opère, des réactions secondaires apparaissent, et le peroxyde d'azote est partiellement décomposé, ainsi que l'avait déjà signalé RICHARDSON (1) en fournissant de l'oxygène (non condensable dans l'air liquide) et du bioxyde d'azote (retenu dans les condenseurs):



De plus, l'arrivée de bioxyde d'azote et d'oxygène dans un milieu brusquement refroidi permet d'expliquer la formation d'anhydride azoteux, phénomène déjà mis en évidence par DULONG (2).

(1) Richardson. — J. of Chem. Soc., t. 51, p. 397; 1887.

(2) Dulong. — Ann. Ch. Phys., t. 2, p. 240; 1816.

CARBONATE MANGANEUX

En 1888, GORGEU (1) constate que le carbonate manganoux, chauffé à l'abri de l'air, fournit le protoxyde de manganèse. Ce résultat est confirmé, en 1934, par M. LEBLANC et G. WEHNER (2) qui opèrent dans le vide et fixent à 370°, la température de début de décomposition de ce sel.

C'est en partant du carbonate manganoux, soumis à l'action du vide phosphorique jusqu'à poids constant, soit 5 CO³Mn, OH², que nous avons étudié l'action de la chaleur dans le vide.

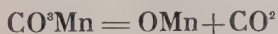
Ce sel perd du gaz carbonique à 370°, mais le dégagement est très lent à cette température et n'est pas encore terminé après trente heures de chauffe. Il faut atteindre environ 420° pour réaliser une décomposition complète.

L'eau libérée est retenue dans le condenseur à — 80°. L'anhydride carbonique recueilli est pur. Il reste dans la nacelle un produit vert exempt de carbone et entièrement soluble dans les acides étendus. Voici d'ailleurs les résultats trouvés au cours de ces essais:

Carbonate anhydre correspondant à la prise d'essai	Poids de résidu	Résidu %	OMn % calculé	Volume de CO ² en cm ³ par gr. de sel obtenu calculé	
0,1797	0,1114	61,98	61,73	194,50	194,78
0,3940	0,2424	61,52	—	193,30	—

Il en résulte, comme l'ont déjà établi GORGEU et surtout M. LEBLANC et G. WEHNER, que c'est bien le protoxyde de manganèse qui constitue le résidu de la décomposition du carbonate.

La réaction représentant le phénomène peut alors s'écrire:



(1) Gorgeu. — B. S. C. (2), t. 49, p. 668; 1888.

(2) M. Leblanc et G. Wehner. — Z. phys. chem., t. A. 168, p. 59; 1934.

FORMIATE MANGANEUX

La décomposition du formiate manganoux dans le vide, sous l'influence de la chaleur, n'a jamais été étudiée jusqu'ici.

Signalons toutefois, qu'en 1881, RIBAN (1), examinant l'action de l'eau sur les formiates, montre qu'en chauffant au bain d'huile à 175°, en tube scellé, une solution de formiate manganoux, il se forme de l'anhydride carbonique, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

Nos essais de pyrogénéation ont été faits en utilisant du formiate de manganèse anhydre, obtenu par déshydratation dans le vide phosphorique du sel hydraté.

La décomposition commence à se manifester par un dégagement gazeux à 325°, elle est complète à cette température et dure de neuf à dix heures.

Le condenseur qui, pendant toute la durée de l'expérience, a été refroidi à — 80°, contient finalement un liquide incolore, inodore et neutre au tournesol (eau).

1° *Produit restant dans la nacelle.* — Après refroidissement, on trouve dans la nacelle une poudre vert pâle, exempte de carbone et d'hydrogène, facilement soluble dans les acides dilués. Son analyse a fourni les résultats suivants :

Poids de formiate anhydre	Résidu %	OMn % calculé
0,6740	48,80	48,90
0,4990	48,92	—
1,0258	48,95	—

Le produit restant après pyrogénéation du formiate dans le vide est donc du protoxyde de manganèse pur.

2° *Volume et analyse des gaz recueillis.* — La mesure du volume et l'analyse des gaz formés au cours de trois décompositions effectuées dans les mêmes conditions, sont rapportées ci-dessous :

	Poids de formiate	Gaz recueillis en cm ³ par gr. de sel anhydre				Composition centésimale du mélange gazeux		
		H ²	Analyse CO	CO ²	Volume total	H ²	CO	CO ²
I ..	0,6740	133,2	171,1	134,9	440,2	30,25	39,10	30,65
II ..	0,4990	132,3	174,1	133,1	439,5	30,10	39,60	30,30
III ..	1,0258	134,9	171,3	135,8	442,0	30,55	38,75	30,70

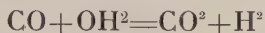
(1) Riban. — C. R., t. 93, p. 1023; 1881.

Les gaz dégagés sont constitués par un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, comme dans le cas de l'expérience de RIBAN.

La réaction de décomposition primaire du formiate manganeux anhydre peut vraisemblablement être représentée par l'équation suivante:



mais, ainsi que l'a montré MAQUENNE (1), l'action de l'oxyde de carbone sur l'eau à partir de 250° permet d'expliquer la réaction secondaire, avec formation d'hydrogène et de gaz carbonique à volume égal:



et l'équation finale rendant compte du phénomène est sensiblement la suivante:



ACETATE MANGANEUX

Plusieurs auteurs ont étudié l'action de la chaleur sur l'acétate manganeux, en particulier CHENEVIX (2), RIBAN (3), et surtout KRONIG (4). Ce dernier indique que l'acétate manganeux hydraté se décompose à 137° en laissant un résidu contenant 95,37 % de protoxyde, 4,21 % de carbonate et 0,42 % de carbone, un distillat constitué par de l'eau, de l'acétone, de l'acide acétique et un produit huileux, et enfin, des gaz formés d'un mélange d'anhydride carbonique (98 %) et d'oxyde de carbone (2 %).

Nous avons repris ce travail en opérant dans le vide et en partant de l'acétate anhydre.

La décomposition commence vers 260° et, dès le début, des goudrons se déposent sur la paroi refroidie du tube de silice. Elle est fort incomplète à cette température et a été poursuivie jusqu'à 1.000° dans les conditions décrites au début de ce chapitre.

Les goudrons déposés sont orangés, de consistance

(1) Maquenne. — B.S.C. (2), t. 39, p. 308; 1883.

(2) Chenevi.x. — Ann. de Chimie (1), t. 69, p. 5; 1809.

(3) Riban. — C. R., t. 93, p. 1140; 1881.

(4) Kronig. — Z. angew. Chem., t. 37, p. 667; 1924.

huileuse, d'odeur aromatique agréable, acides au tour-
nesol et solubles dans l'acétone.

Le condenseur, refroidi à -80° , renferme un li-
quide légèrement jaune, miscible à l'eau, dans lequel
ont été caractérisés l'acétone et l'acide acétique.

1° *Résidu contenu dans la nacelle.* — On trouve
dans la nacelle, en fin d'expérience, un produit noir
qui a été pesé :

Poids d'acétate anhydre (grammes)	Poids de résidu (grammes)	Résidu %
0,6555	0,2810	42,90
1,4590	0,6270	42,90

Ce produit, traité par l'acide chlorhydrique dilué,
laisse un résidu noir, insoluble, constitué par du car-
bone sensiblement pur; la partie soluble est formée par
de l'oxyde manganoux OMn. La composition du résidu,
donnée par l'analyse, est la suivante :

	I	II	I soit %	II
Carbone	0,0025	0,0057	1,02	0,98
OMn	0,2405	0,5415	98,98	99,02

2° *Gaz dégagés.* — Deux expériences, conduites dans
des conditions identiques, ont fourni des résultats com-
parables.

I. *Volume de gaz dégagés en cm³ par gramme
et par palier de 100°*

Température	Gaz recueilli en cm ³ par gr. pour :	
	I : 0g6565	II : 1g4590
260-300°	129,10	128,40
300-400°	6,60	6,95
400-500°	13,50	13,10
500-600°	13,15	12,10
600-700°	7,30	7,65
700-800°	3,90	4,10
800-900°	4,60	4,90
900-1000°	5,85	6,00
	184,00	183,20

II. Analyse des gaz

Température	H	Carbures saturés exprimés en CH ⁴	Ethylène	CO	CO ²	Indéter- minés	Volume par gr. et par 100°
260-300°	—	—	—	—	127,85	1,25	129,10
300-400°	3,93	0,70	0,16	0,14	1,59	0,08	6,60
400-500°	8,00	2,18	0,13	1,95	0,98	0,26	13,50
500-600°	6,56	2,12	—	3,58	0,69	0,20	13,15
600-700°	4,47	0,18	—	2,47	0,18	—	7,30
700-800°	2,86	—	—	1,04	—	—	3,90
800-900°	2,31	—	—	2,29	—	—	4,60
900-1000°	0,75	—	—	5,10	—	—	5,85
	28,88	5,18	0,29	16,57	131,29	1,79	184,00

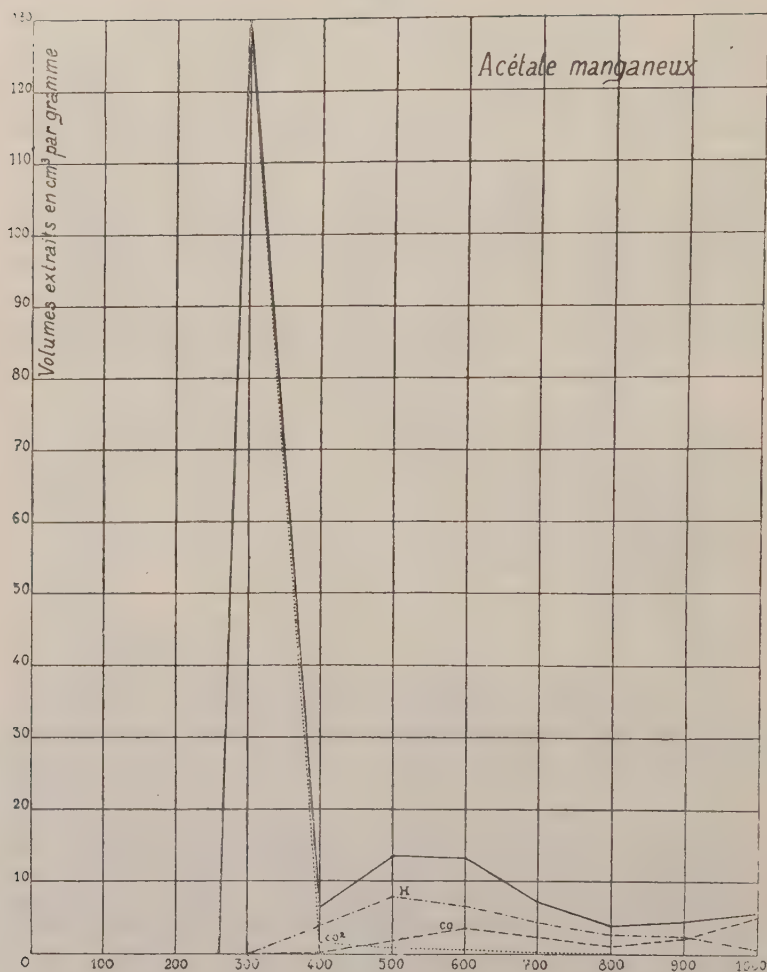
Composition centésimale du mélange gazeux

Hydrogène	15,69
Carbures saturés	2,82
Ethylène	0,16
Oxyde de carbone	9,01
Anhydride carbonique	71,34
Indéterminés	0,98
	100,00

Le tracé des graphiques représentant les dégagements gazeux totaux et partiels de chacun des constituants obtenus à chacun des paliers de la pyrogénéation est donné ci-après (Fig. 9).

On reconnaît l'existence d'un maximum très élevé (130 cm³ par gr.) pour 300°, correspondant à 70 % du dégagement total, suivi d'une chute brusque avec léger relèvement suivant une parallèle à l'axe des abscisses entre 500° et 600°, et finalement un abaissement sensiblement continu du dégagement gazeux jusque vers 1.000°.

La décomposition de l'acétate manganéux est donc un phénomène assez complexe. Elle s'échelonne entre 260° et 1.000° et fournit un oxyde manganéux souillé d'une petite quantité de carbone, avec production de goudrons, d'acétone, d'acide acétique et d'un mélange gazeux dont les principaux constituants sont l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone et l'hydrogène.



(Fig. 9)

PROPONATE MANGANEUX

Le sel anhydre, obtenu en maintenant le propionate hydraté à l'action du vide phosphorique jusqu'à poids constant, a été soumis également à la pyrogénéation fractionnée.

La décomposition commence vers 265° et se poursuit jusqu'à 700°.

En fin d'expérience, le condenseur renferme quelques gouttes d'un liquide légèrement acide au tournesol, à odeur d'acétone, moins dense que l'eau, qui semble être un mélange d'acide propionique et de l'aldéhyde correspondant.

1° *Résidu contenu dans la nacelle.* — La nacelle contenait un résidu vert pâle qui a été pesé:

	Poids de propionate anhydre	Poids du résidu	Résidu %	OMn % calculé
	(grammes)	(grammes)		
I	0,5657	0,1987	35,12	35,35
II	0,8724	0,3066	35,15	—

Ce résidu, exempt de carbone, est constitué par du protoxyde de manganèse pur. Il est, en effet, entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, en donnant une solution de chlorure manganeux pur.

2° *Volume et analyse des gaz dégagés.* — Les volumes de gaz dégagés par palier de 100°, lors de deux expériences successives, sont indiqués ci-dessous:

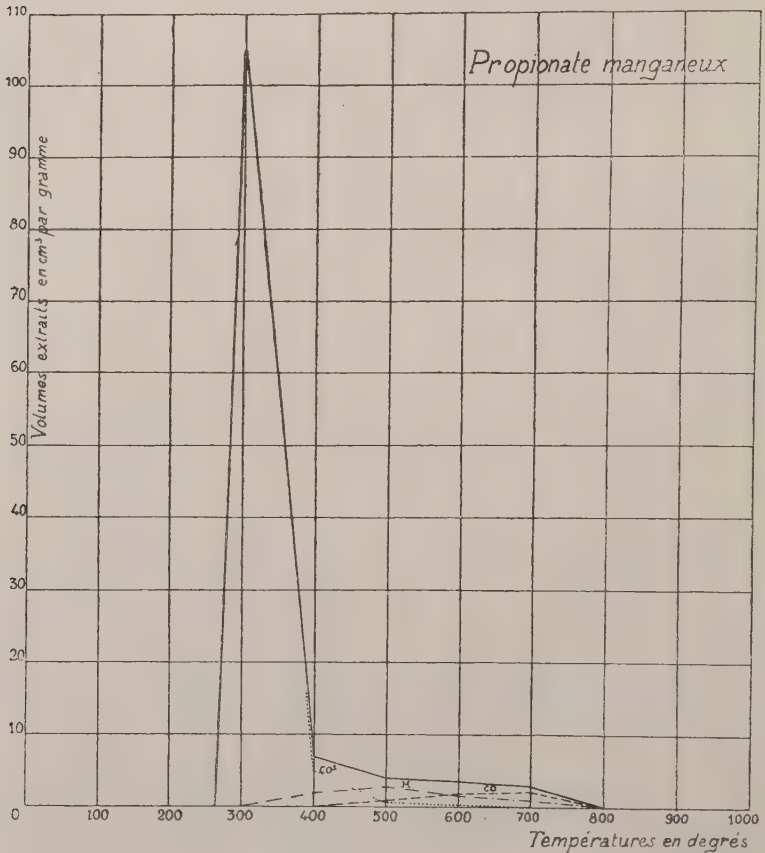
Température	Volume en cm ³ par gr. de propionate anhydre	
	I	II
265-300°	104,70	104,10
300-400°	6,95	6,80
400-500°	3,95	4,30
500-600°	3,50	3,60
600-700°	2,95	2,45
	122,05	121,25

Les gaz correspondant au premier essai ont été analysés; les résultats auxquels nous avons été conduits sont réunis dans le tableau et le graphique ci-après:

Température	Hydro- gène	Carbures éthyl- éniques	CO	CO ²	Indé- terminés	Volume par gr. et par palier de 100°
265-300°	—	—	—	104,28	0,42	104,70
300-400°	1,92	0,13	—	4,90	—	6,95
400-500°	2,73	0,32	0,50	0,40	—	3,95
500-600°	1,58	—	1,76	0,16	—	3,50
600-700°	0,94	—	2,01	—	—	2,95
	7,17	0,45	4,27	109,74	0,42	122,05

Composition centésimale du mélange:

Hydrogène	5,88
Carbures éthyliques	0,37
Oxyde de carbone	3,50
Anhydride carbonique	89,93
Indéterminés	0,32
	100,00



(Fig. 10)

L'examen de ce graphique montre:

1° un maximum entre 265° et 300° qui correspond

à 85,9 % des gaz dégagés pendant toute la pyrogénéation;

2° un dégagement de plus en plus faible de 400° à 700°;

3° l'absence de carbures saturés à chaque palier de décomposition;

4° que le constituant dominant est l'anhydride carbonique.

BENZOATE MANGANEUX

Ces expériences ont été faites en partant du benzoate manganéux anhydre.

La décomposition se produit vers 330°; elle est marquée à la fois par un dégagement gazeux et par le dépôt de petits cristaux blancs à la sortie du four. Les goudrons n'apparaissent que vers 370°.

Ces goudrons, jaunes au début de la pyrogénéation, sont de plus en plus bruns au fur et à mesure que la température s'élève. Ils sont acides au tournesol, insolubles dans l'eau et solubles dans l'acétone.

L'anneau cristallin est constitué par de l'acide benzoïque pur (P.F. = 121°).

Le condenseur contient un liquide faiblement coloré en jaune, acide au tournesol et à odeur de benzène.

1° *Résidu contenu dans la nacelle.* — En fin d'expérience, la nacelle renfermait un résidu gris foncé et brillant qui a été pesé:

	Poids de benzoate anhydre	Poids de résidu	Résidu %
	(grammes)	(grammes)	
I	0,9736	0,2440	25,05
II	1,2420	0,3138	25,26

Il est insoluble dans l'eau, mais soluble en grande partie dans l'acide chlorhydrique, en donnant une solution de chlorure manganéux et un résidu carboné noir qui, lavé et pesé, représente 3,95 % de son poids. Sa composition est la suivante:

OMn	96,05 %
Résidu carboné	3,95 %

L'analyse par combustion de ce résidu carboné a fourni les résultats ci-dessous:

C	92,2	%
H	3,5	%
O	4,3	%

2° *Volume et analyse des gaz dégagés.* — Dans les deux tableaux ci-après se trouvent réunis les résultats obtenus lors de la mesure des volumes de gaz dégagés par palier et ceux de l'analyse de ces fractions:

Température	Gaz recueillis en cm ³ par gr	
	I	II
330-400°	13,60	13,45
400-500°	65,60	61,15
500-600°	7,75	7,80
600-700°	16,05	13,95
700-800°	11,55	12,75
800-900°	6,85	8,10
900-1000°	12,55	13,05
	133,95	130,25

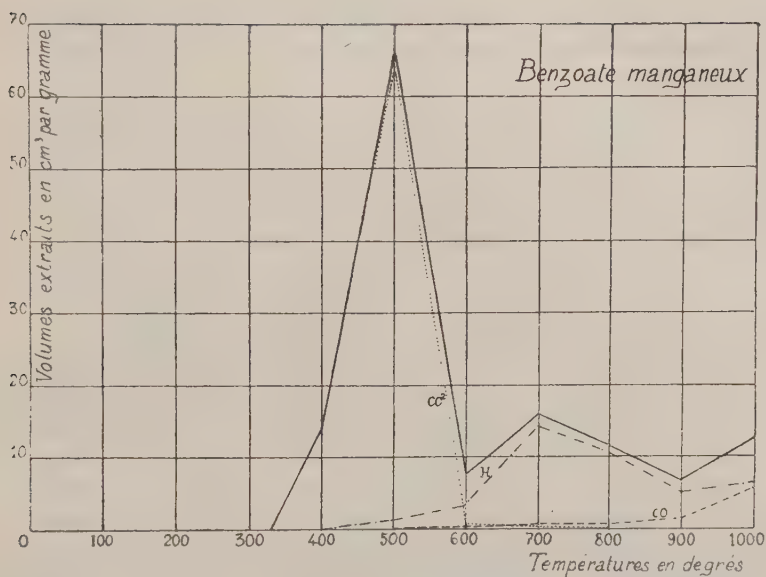
Analyse des gaz dégagés dans l'expérience I

Tempé- rature	H ^a	Carbures saturés en CH ⁴	Carbures éthyléniques	CO	CO ²	Indé- terminés	Vcm ³ par gr. de sel anhydre
330-400°	—	—	—	—	13,48	0,12	13,60
400-500°	1,35	—	—	—	64,25	—	65,60
500-600°	5,83	0,81	—	0,21	0,72	0,18	7,75
600-700°	14,24	0,56	—	0,73	0,40	0,12	16,05
700-800°	10,60	0,16	—	0,79	—	—	11,55
800-900°	5,12	0,32	—	1,41	—	—	6,85
900-1000°	6,62	0,25	—	5,68	—	—	12,55
	43,76	2,10	—	8,29	78,95	0,75	133,95

Composition centésimale du mélange

Hydrogène	32,65
Carbures saturés	1,56
Oxyde de carbone	6,18
Anhydride carbonique	58,92
Indéterminés	0,69
	100,00

Les courbes de pyrogénéation du benzoate comportent deux maxima: l'un très important, situé à 500°, constitué presque uniquement par du gaz carbonique, l'autre à 700° plus faible, représenté essentiellement par



(Fig. 11)

de l'hydrogène. L'existence du premier maximum à 500° paraît différencier surtout le benzoate des sels d'acides gras tels que l'acétate et le propionate, caractérisés par les maxima à 300°.

OXALATE MANGANEUX

L'action de la chaleur sur ce sel a été étudiée notamment par GORGEU, M. LEBLANC et G. WEHNER, et DUBOIS; la formation d'oxyde manganéux est accompagnée d'un dégagement d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone à parties égales.

Nous avons procédé à la décomposition thermique dans le vide de l'oxalate manganéux préalablement déshydraté par chauffage à 100° jusqu'à poids constant dans la nacelle même utilisée pour la pyrogénéation.

Ainsi que l'ont déjà signalé LEBLANC et WEHNER, c'est à 290° que commence la décomposition, mais elle est si lente à cette température que nous l'avons effectuée à 350°; elle est alors complète en quinze heures environ.

Au cours de cette pyrogénéation, il n'y a ni formation de goudrons, ni condensation de liquide dans le condenseur.

1° *Résidu contenu dans la nacelle.* — Le produit contenu dans la nacelle, en fin d'expérience, est de couleur verte. Pesé pour chacun des deux essais, nous avons obtenu les résultats suivants:

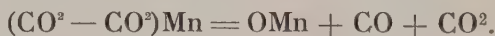
	Poids d'oxalate (grammes)	Poids du résidu (grommes)	OMn calculé pour la prise d'essai (grammes)
I	1,1542	0,5822	0,5800
II	0,6764	0,3366	0,3378

La décomposition dans le vide laisse donc un résidu de protoxyde de manganèse vert, entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

2° *Analyse des gaz.*—Les gaz dégagés sont constitués par un mélange à parties égales d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Leur volume, évalué en centimètres cubes par gramme d'oxalate anhydre, est indiqué ci-dessous. Nous avons inscrit en regard, à titre de comparaison, le volume théorique calculé que nous aurions dû obtenir.

Prise d'essai (grammes)	Volume en cm ³ par gr. d'oxalate anhydre	Volume calculé
1,1542	312,10	312,90
0,6764	311,85	—

Les résultats trouvés sont en accord avec ceux des auteurs cités plus haut, et la réaction de décomposition de l'oxalate manganoux sous l'action de la chaleur peut être ainsi représentée:



SUCCINATE MANGANEUX

Le succinate manganoux utilisé dans cette expérience est le sel anhydre résultant de la déshydratation, dans le vide phosphorique, du sel hydraté.

Le début de la décomposition s'observe vers 310°;

il est marqué à la fois par un dégagement gazeux et par la condensation de goudrons sur les parois du tube de quartz.

Ces goudrons sont bruns, de consistance huileuse, d'odeur agréable, acides au tournesol et solubles dans l'acétone.

Le condenseur qui, pendant toute la durée de la pyrogénéation, a été maintenu à -80° , contient un liquide incolore acide au tournesol.

1° *Analyse du résidu contenu dans la nacelle.* — En fin d'expérience, la nacelle renfermait un résidu noir et brillant que nous avons pesé:

Poids de succinate anhydre (grammes)	Poids de Résidu (grammes)	Résidu %
0,7004	0,4294	61,4
0,9500	0,6027	63,4

Ce produit laisse, après traitement à l'acide chlorhydrique dilué, une proportion assez élevée d'insoluble qui est formé par une substance carbonée très riche en carbone. La composition centésimale est la suivante:

	I	II
OMn %	66,91	66,44
Résidu carboné %	33,09	33,56

2° *Volume et analyse des gaz dégagés.* — Les volumes de gaz dégagés jusqu'à 1.000° sont rassemblés ci-dessous, pour deux essais successifs:

Température	Gaz recueillis en cm ³ par gr. de succinate anhydre pour:	
	I—0g7004	II—0g950
310-400°	74,30	73,75
400-500°	103,65	99,35
500-600°	55,95	54,10
600-700°	19,75	23,00
700-800°	18,70	19,30
800-900°	14,25	15,75
900-1000°	12,45	12,05
	299,05	297,30

Nous donnons ci-dessous les résultats analytiques

concernant les gaz recueillis au cours du premier essai :

Température	Carbures				Indé-		Vem ^a par gr. et par palier de 100°
	H ^a	saturés	Ethylène	CO	CO ^a	terminés	
310-400°	8,76	—	—	0,88	64,25	0,12	74,30
400-500°	39,75	—	—	2,87	60,92	0,11	103,65
500-600°	40,46	—	0,63	7,30	7,27	0,29	55,95
600-700°	15,16	—	0,32	4,10	—	0,17	19,75
700-800°	15,01	—	—	3,69	—	—	18,70
800-900°	11,38	—	—	2,87	—	—	14,25
900-1000°	5,17	—	—	7,28	—	—	12,45
	135,69	—	0,95	28,99	132,73	0,69	299,05

Composition centésimale du mélange

Hydrogène	45,38
Ethylène	0,32
Oxyde de carbone	9,69
Anhydride carbonique	44,39
Indéterminés	0,22
	100,00

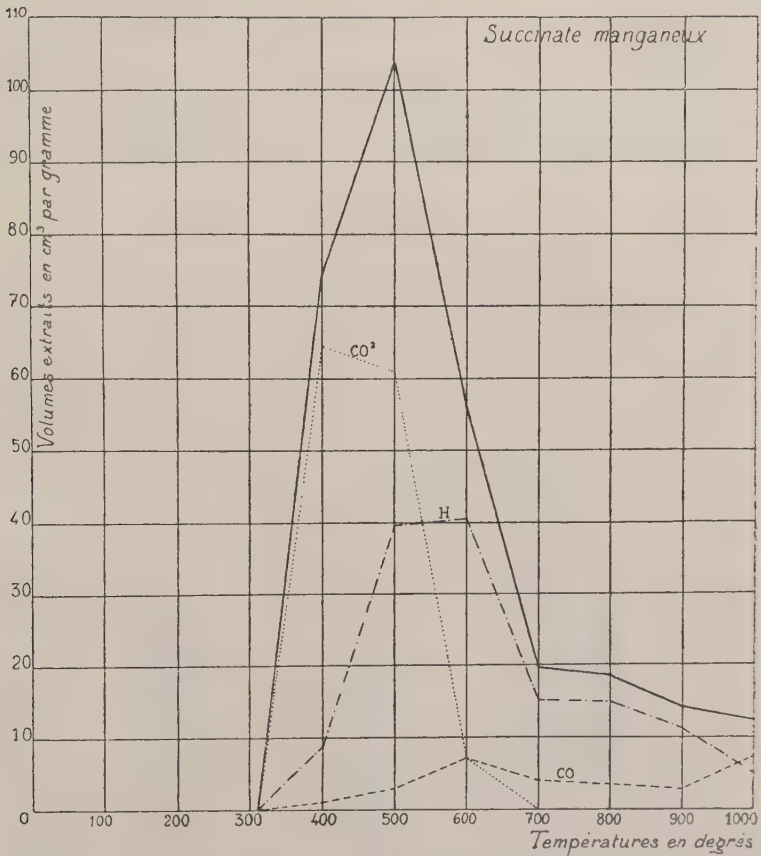
Le diagramme représentatif (Fig. 12) du dégagement gazeux lors de la pyrogénéation est constitué par une courbe ayant un seul maximum à 500° (103,65 cm³ et 99,35 cm³ par gr.) correspondant respectivement à 34,7% et 33,4 % des volumes totaux recueillis; elle s'abaisse ensuite rapidement jusqu'à 700°, puis lentement jusqu'à 1.000°. Jusqu'à 400° les gaz renferment presque uniquement de l'anhydride carbonique; à 500° ils contiennent une proportion déjà élevée d'hydrogène, proportion qui s'accroît encore à plus haute température, alors que le gaz carbonique disparaît.

LACTATE MANGANEUX

Le lactate manganéux anhydre commence à se décomposer vers 215°, avec condensation de goudrons à la sortie du four accompagnant le dégagement gazeux.

Ces goudrons sont bruns, de consistance huileuse et d'odeur désagréable. Ils sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'acétone.

Le condenseur, refroidi à — 80°, contient un liquide légèrement jaune, acide au tournesol, miscible à l'eau. Dans cette solution aqueuse, nous avons caractérisé l'acide lactique.



(Fig. 12)

1° *Résidu contenu dans la nacelle.* — En fin d'expérience la nacelle contenait un résidu noir et mat qui a été pesé et analysé :

Poids de lactate	Poids de Résidu	Résidu %
(grammes)	(grammes)	
0,9658	0,3724	38,5
0,8704	0,3362	38,6

Ce produit est insoluble dans l'eau, soluble en partie dans l'acide chlorhydrique au dixième en fournis-

sant une solution de chlorure manganoux et laissant un résidu carboné noir qui, lavé, séché dans le vide phosphorique, représente respectivement pour deux essais 21,15 et 20,88 pour 100 du poids de la matière finale. Sa composition centésimale est donnée ci-dessous:

	I	II
OMn %	78,85	79,12
Résidu carboné %	21,15	20,88

Ce résidu charbonneux possède la composition donnée ci-dessous:

	I	II
C %	94,5	93,8
H %	1,6	2,4
O %	3,9	3,8

2° *Volume et analyse des gaz dégagés.* — Deux essais poussés jusqu'à 1.000° ont permis d'extraire des gaz dont les volumes sont consignés ci-après:

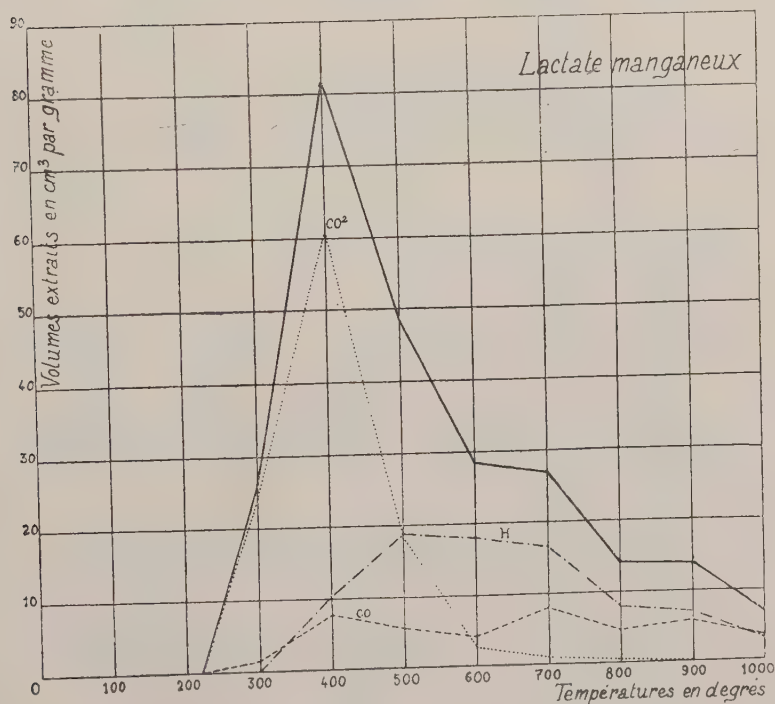
Température	Volume en cm ³		p. gr.
	I—0g9658	II—0g8704	
220-300°	25,95	24,50	
300-400°	80,15	82,25	
400-500°	48,60	45,95	
500-600°	28,45	29,20	
600-700°	27,15	26,15	
700-800°	14,05	15,15	
800-900°	13,90	13,80	
900-1000°	7,10	6,50	
	245,35	243,50	

L'analyse des gaz dégagés a été effectuée pour la première de ces expériences, et nous réunissons les résultats dans le tableau suivant:

Température	H ²	Carbures saturés	Carbures éthyliques	CO	CO ²	Indéterminés	Vcm ³ par gr. et par palier de 100°
220-300°	—	—	—	1,57	24,05	0,33	25,95
300-400°	10,12	—	—	7,80	61,17	1,06	80,15
400-500°	18,85	5,11	—	5,67	18,27	0,70	48,60
500-600°	18,00	3,07	—	4,31	2,60	0,47	28,45
600-700°	16,85	0,93	—	8,03	0,92	0,42	27,15
700-800°	8,13	0,85	—	4,75	0,32	—	14,05
800-900°	7,30	0,74	—	5,86	—	—	13,90
900-1000°	3,32	0,35	—	3,43	—	—	7,10
	82,57	11,05	—	41,42	107,33	2,98	245,35

Composition centésimale du mélange gazeux

Hydrogène	33,65
Carbures saturés	4,50
Oxyde de carbone	16,89
Anhydride carbonique	43,75
Indéterminés	1,21
	100,00



(Fig. 13)

L'examen des graphiques met en évidence l'existence d'un dégagement gazeux marqué à 400°, formé surtout par de l'anhydride carbonique. A plus haute température, la production gazeuse va en s'atténuant assez rapidement jusqu'à 700°, puis plus lentement entre 700° et 1.000°.

SALICYLATE MANGANEUX

L'action de la chaleur sur le salicylate manganoux a déjà été étudié par Von DEN VELDEN (1), mais sans que cet auteur ait précisé le mode opératoire adopté pour cette action thermique.

Nous avons utilisé le salicylate manganoux anhydre résultant de la déshydratation du sel hydraté dans le vide phosphorique.

Vers 150° la décomposition se manifeste par l'apparition d'un produit blanc cristallisé formant, à la sortie du four, un anneau qui va croissant jusqu'à 230° environ. A cette température commence le dégagement gazeux. Vers 490°, des goudrons violacés se condensent également sur les parois du tube de quartz. Ces goudrons de consistance huileuse, présentent une odeur de phénol; ils sont acides au tournesol et entièrement solubles dans l'acétone.

Dans l'anneau cristallin, nous avons pu caractériser le phénol et l'acide salicylique.

Le condenseur retient quelques gouttes d'un liquide incolore, acide au tournesol, miscible dans l'eau et contenant du phénol.

1° *Résidu contenu dans la nacelle.* — La nacelle renferme un produit noir brillant qui a été pesé.

Poids de salicylate (grammes)	Poids de résidu (grammes)	Résidu %
1,0470	0,3916	37,4
0,9825	0,3636	37,0

Ce produit traité par l'acide chlorhydrique laisse une substance noire entièrement combustible, formée par du carbone sensiblement pur. La partie minérale est du protoxyde de manganèse.

2° *Gaz dégagés.* — La décomposition a été poussée jusqu'à 1.000°. Nous donnons ci-après les résultats se

(1) Von den Velden. — J. Prakt. Chem., t. 15, p. 151: 1877.

rapportant au dégagement gazeux, lors de deux essais successifs :

Température	Gaz recueillis en cm ³ par gr.	
	I—1,0470	II—0,9825
230-300°	19,55	19,45
300-400°	8,15	9,50
400-500°	43,35	44,10
500-600°	30,15	32,05
600-700°	24,30	24,70
700-800°	62,50	60,15
800-900°	22,25	20,00
900-1000°	16,35	12,80
	226,60	222,75

Les gaz obtenus dans la première expérience ont été analysés :

Température					Vcm ³ par gr. de sel anhydre et par palier de 100°
	H ^a	CO	CO ^a	Indéter- minés	
230-300°	—	—	19,52	0,03	19,55
300-400°	—	0,20	7,95	—	8,15
400-500°	0,96	1,76	40,37	0,26	43,35
500-600°	16,17	6,29	7,15	0,54	30,15
600-700°	16,57	6,19	1,31	0,23	24,30
700-800°	42,81	19,69	—	—	62,50
800-900°	15,29	6,96	—	—	22,25
900-1000°	8,05	8,30	—	—	16,35
	99,85	49,39	76,30	1,06	226,60

Composition centésimale du mélange gazeux

Hydrogène	44,06
Oxyde de carbone	21,79
Anhydride carbonique	33,67
Indéterminés	0,48
	100,00

Il est à remarquer qu'aucune fraction ne renferme de carbures d'hydrogène.

L'allure du graphique du dégagement gazeux, au cours de la pyrogénéation fractionnée du salicylate man-ganeux est des plus caractéristiques. Il présente trois maxima allant régulièrement en croissant avec l'élévation de température et situés à 300°, 500° et 800°; les deux premiers sont constitués presque uniquement par de l'anhydride carbonique, le troisième par de l'hydro-



(Fig. 14)

gène. L'aspect en dents de scie de cette courbe est nettement différent de celui observé pour les autres sels manganéux déjà pyrogénés, et en particulier de celui du benzoate.

TARTRATE MANGANEUX

Le tartrate manganéux utilisé est le sel anhydre. Ce sel est stable jusque vers 250°, température à laquelle apparaît un dégagement gazeux. Des goudrons se déposent vers 310°; ces goudrons sont bruns, à odeur de caramel, acides au tournesol, insolubles dans l'eau et solubles dans l'acétone.

Le condenseur, plongé dans un mélange de neige carbonique et acétone pendant toute la durée de la chauffe, renfermait, l'essai terminé, un liquide incolore, à odeur agréable, acide au tournesol et miscible à l'eau.

1° *Résidu contenu dans la nacelle.* — On trouve dans

la nacelle un produit brun-noir, dont le poids a été déterminé.

Poids de tartrate (5rammes)	Poids de résidu (grammes)	Résidu %
0,9274	0,3602	38,8
0,8880	0,3394	38,2

Ce produit, qui est insoluble dans l'eau, a été soumis à l'action de l'acide chlorhydrique dilué. Il a fourni une solution de chlorure manganeux et laissé un résidu noir qui, après lavages à l'eau et séchage dans le vide phosphorique jusqu'à poids constant, représente respectivement pour deux dosages 8,75 et 10,08 % du mélange primitif. Ce produit noir est constitué par du carbone sensiblement pur. La composition centésimale du résidu est donc la suivante:

	I	II
OMn %	91,25	89,92
Carbone %	8,75	10,08

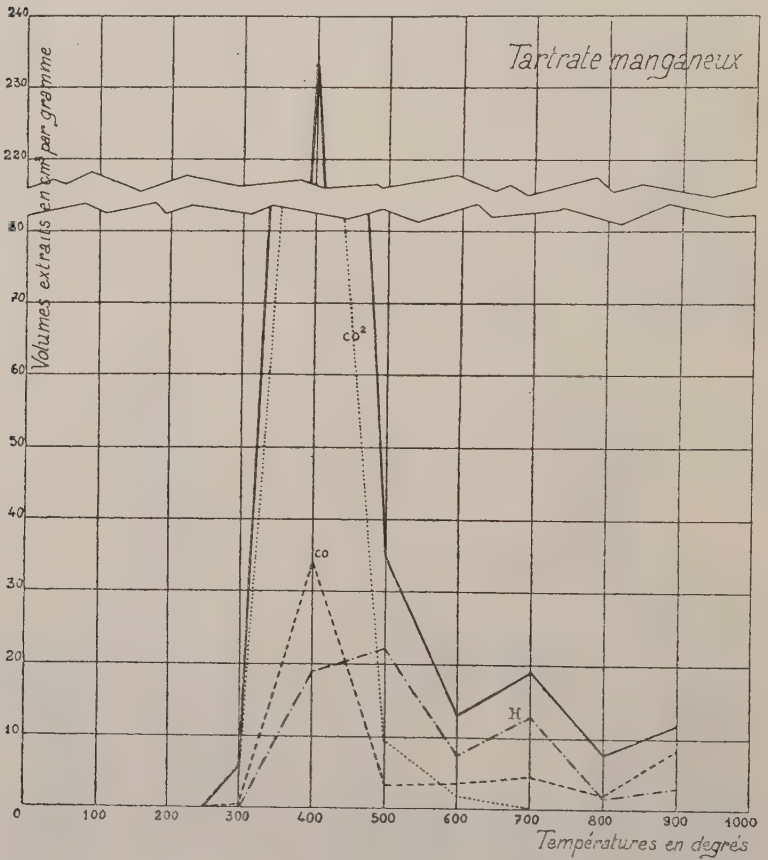
2° *Analyse des gaz dégagés.* — Nous rassemblons ci-dessous les volumes de gaz dégagés lors de deux essais successifs, ainsi que l'analyse de ceux provenant de la première expérience.

Température		Volume de gaz dégagés en cm ³ par gr.				
		I—0g9274		II—0g8880		
250-300°		5,78		5,60		
300-400°		233,33		230,80		
400-500°		34,82		37,55		
500-600°		13,32		14,25		
600-700°		19,10		19,15		
700-800°		7,61		6,95		
800-900°		11,94		9,95		
900-1000°		66,98		37,50		
		392,88		361,75		

Température	H ²	Carbures saturés supérieurs	Carbures éthy-léniques	CO	CO ²	Indéter-minés	Vcm ³ par gr. et par palier de 100°
250-300°	—	—	—	0,26	5,49	0,02	5,80
300-400°	18,44	—	—	34,07	179,83	0,91	233,35
400-500°	22,01	—	—	3,17	9,52	0,15	34,85
500-600°	7,58	—	0,42	3,48	1,68	0,04	13,20
600-700°	12,75	1,31	0,69	4,32	—	0,03	19,10
700-800°	1,97	3,20	0,71	1,72	—	—	7,60
800-900°	2,93	0,29	0,29	8,48	—	—	11,95
900-1000°	3,41	—	0,45	63,10	—	—	66,95
		69,09	4,80	2,56	118,60	196,52	1,15
		392,88					

Composition centésimale du mélange gazeux:

Hydrogène	17,58
Carbures saturés	1,22
Carbures éthyliéniques	0,65
Oxyde de carbone	30,17
Anhydride carbonique	50,01
Indéterminés	0,37
100,00	



(Fig. 15)

L'examen du diagramme, représentant le dégagement gazeux au cours de la décomposition du tartrate manganeux par la chaleur, montre l'existence de deux maxima: l'un à 400° correspond à un gaz très riche en anhydride carbonique, alors que l'autre à 700° se rapporte à un mélange constitué surtout par de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Le dégagement relativement abondant entre 900° et 1.000° résulte de la pyrogénéation secondaire de goudrons lourds qui se condensent, à ces températures, à l'intérieur du tube, au voisinage des extrémités de la nacelle.

CITRATE MANGANEUX

La pyrogénéation a été effectuée sur le citrate manganeux anhydre.

La décomposition commence vers 215° et les goudrons n'apparaissent qu'à partir de 320°. Ces goudrons ont une couleur allant du jaune-brun au vert foncé selon qu'ils sont plus ou moins éloignés du four. Ils communiquent à l'eau une réaction acide au tournesol et sont solubles dans l'acétone.

Le condenseur renferme un liquide incolore légèrement opalescent, acide au tournesol.

1° *Résidu contenu dans la nacelle.* — En fin d'expérience, la nacelle contient un résidu noir et mat:

Poids de citrate (grammes)	Poids de résidu (grammes)	Résidu %
0,8618	0,3642	42,25
0,9252	0,3824	41,30

Ce produit est en partie soluble dans l'acide chlorhydrique dilué (oxyde manganeux), l'insoluble (31,20 et 30,45 pour 100 de la prise d'essai mise en œuvre) étant constitué par du carbone sensiblement pur. Sa composition centésimale est donc la suivante :

	I	II
OMn %	68,80	69,55
Carbone %	31,20	30,45

2° *Analyse des gaz.* — Les volumes de gaz recueillis par palier de 100° et par heure sont les suivants:

Température	Volume en cm ³ par gr. de sel anhydre	
	I—0g8618	II—0g9252
220-300°	92,75	89,20
300-400°	88,85	87,35
400-500°	83,45	85,10
500-600°	23,70	25,15
600-700°	21,10	22,30
700-800°	13,90	12,85
800-900°	10,95	9,85
900-1000°	8,50	6,90
	343,20	338,70

L'analyse des gaz nous a donné les résultats ci-dessous :

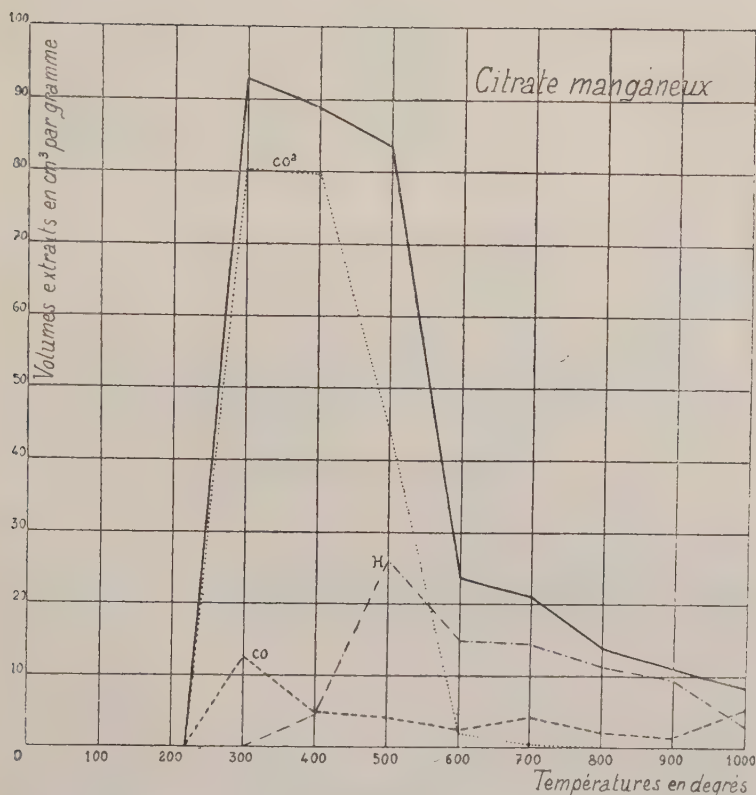
Température	H ²	Carbures saturés	Carbures éthyléniques	CO	CO ²	Indéterminés	Vcm ³ par gr. et par palier de 100°
220-300°	—	—	—	12,59	80,16	—	92,75
300-400°	4,61	—	—	4,82	79,42	—	88,85
400-500°	25,89	5,89	2,35	4,00	44,08	1,24	83,45
500-600°	15,02	3,36	0,83	2,26	1,84	0,39	23,70
600-700°	14,77	1,00	0,66	4,20	0,26	0,21	21,10
700-800°	11,40	—	0,20	2,30	—	—	13,90
800-900°	9,44	—	—	1,51	—	—	10,95
900-1000°	3,09	—	—	5,41	—	—	8,50
	84,22	10,25	4,04	37,09	205,76	1,84	343,20

Composition centésimale du mélange gazeux

Hydrogène	24,54
Carbures saturés	2,98
Carbures éthyléniques	1,18
Oxyde de carbone	10,87
Anhydride carbonique	59,95
Indéterminés	0,48

100,00

La représentation graphique des volumes gazeux résultant de la pyrogénéation du citrate manganéux montre un maximum pour 300° auquel font suite, pour 400° et 500°, des volumes un peu inférieurs. Mais, alors qu'à 300° et 400° le dégagement est presque uniquement formé par de l'anhydride carbonique, à 500° il n'en contient plus que 50 % environ. De 500° à 600°, la chute est assez brusque, puis de 600° à 1.000° le dégagement décroît lentement.



(Fig. 16)

En résumé, l'action de la chaleur dans le vide sur les sels manganéux choisis nous conduit aux conclusions suivantes:

1° L'azotate manganéux monohydraté laisse vers 400° un résidu de bioxyde de manganèse pur;

2° Les carbonate, formiate, propionate et oxalate donnent du protoxyde de manganèse pur;

3° Les autres sels abandonnent à 1.000° un résidu plus ou moins riche en protoxyde de manganèse, souillé de quantités variables de carbone.

L'allure générale du phénomène de décomposition se trouve d'ailleurs résumée, pour chacun d'eux, dans le tableau ci-après:

Sel	Température de décomposition commençante par gr. de sel anhydre	Volume en cm ³ de gaz dégagés	Maxima	H.	Carbures saturés	Carbures éthy-léniques	Analyse centésimale des gaz dégagés	CO	CO ²	Indéter-minés	Teneur en OMn du résidu de la pyro-généation	Observations
Carbonate	370°	{ 194,50 193,30 440,20 }	—	—	—	—	—	—	100,00	—	100,00	
Formiate	325°	{ 439,50 442,00 184,00 }	30,30	—	—	—	39,15	30,55	—	—	100,00	
Acétate	260°	{ 183,20 122,05 121,25 }	300°	15,69	2,82	0,16	9,01	71,34	0,98	0,98	98,98 99,02 100,00	Goudrons orangés dès 260°.
Propionate	265°	{ 133,95 130,25 }	300°	5,88	—	0,37	3,50	89,93	0,32	0,32	100,00	
Benzoate	330°	{ 130,25 }	500° et 700°	32,65	1,56	—	6,18	58,92	0,69	0,69	96,05	Perte d'acide benzoïque dès 330°. Goudrons jaune-brun à partir de 370°.
Oxalate	290°	{ 312,10 311,85 299,05 }	—	—	—	—	50,00	50,00	—	—	100,00	
Succinate	310°	{ 297,30 245,35 243,50 }	500°	45,38	—	0,32	9,69	44,39	0,22	0,22	66,90 66,40	Goudrons bruns dès 310°.
Lactate	215°	{ 245,35 243,50 }	400°	33,65	4,50	—	16,89	43,75	1,21	1,21	78,80 79,10	Goudrons bruns dès 215°.
Salicylate	150°	{ 226,60 222,75 }	300° 500° et 800°	44,06	—	—	21,79	33,67	0,48	0,48	59,90	A 150°: acide salicylique. A 490°: goudrons violacés.
Tartrate	250°	{ 325,90 324,25 }	400° et 700°	17,58	1,22	0,65	30,17	50,01	0,37	0,37	91,25 89,92	Goudrons bruns à partir de 310°.
Citrate	215°	{ 343,20 338,70 }	sorte de pailler de 300 à 500°	24,54	2,98	1,18	10,87	59,95	0,48	0,48	68,80 69,55	Goudrons jaunes et verts à partir de 320°.

ACTION DE L'OXYGÈNE SUR L'OXYDE MANGANEUX RÉSULTANT DE LA PYROGÉNATION DE CERTAINS SELS DE MANGANÈSE

LEBLANC et WEHNER (1), en 1934, par action de l'oxygène sur le protoxyde de manganèse provenant de la décomposition du carbonate et de l'oxalate, ont obtenu un produit $\text{OMn}^{1,61}$ à 350° , température permettant, selon ces auteurs, de réaliser l'oxydation dans ces conditions.

Le carbonate, le formiate, le propionate et l'oxalate manganeux nous ayant conduit au protoxyde de manganèse pur, ainsi qu'il est dit dans le chapitre précédent, nous avons repris l'étude de l'action de l'oxygène sur ce composé à différentes températures, en vue de nous assurer s'il est réellement impossible de préparer par ce procédé du bioxyde de manganèse.

La nacelle contenant le protoxyde résultant de la décomposition du sel par la chaleur et dans le vide était maintenue dans l'appareil. Une quantité connue d'oxygène pur, provenant de la décomposition du permanganate de potassium, était introduite dans l'appareil, grâce à une petite cloche à robinet reposant sur une cuve à mercure (voir fig. 8). Le volume d'oxygène étant sensiblement égal au volume de l'appareil, préalablement déterminé, le chauffage du tube de quartz à la température choisie entraînait par dilatation le

(1) Leblanc et Wehner. — Z. phys. chem., t. A. 168, p. 59; 1934.

dégagement d'une certaine quantité de gaz qui était recueilli sur la cuve de la trompe à mercure. Ceci permettait d'opérer sous une pression voisine de la pression atmosphérique. L'équilibre a toujours été atteint en moins de quarante-huit heures. Le tube laboratoire étant alors refroidi jusqu'à la température ordinaire, l'oxygène en excès était extrait à l'aide de la trompe et mesuré soigneusement à 0° et sous 760 m/m. de Hg, puis le contenu de la nacelle était pesé.

La méthode expérimentale suivie est rigoureuse et nous permet de connaître la quantité d'oxygène combinée au protoxyde à la fois par pesée du contenu de la nacelle et par mesure du volume d'oxygène, mis en œuvre, avant et après la chauffe.

L'état d'équilibre aurait pu n'être pas atteint par suite d'une sorte d'enrobage des particules pulvérulentes par le produit d'oxydation formé. Nous avons vérifié que, même après porphyrisation très poussée de la matière déjà oxydée, il était impossible de dépasser le degré d'oxydation réalisé directement.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les résultats trouvés pour diverses températures avec les différents oxydes de manganèse dont les températures de formation ont varié dans d'assez larges limites suivant les cas.

Protoxyde résultant de la décomposition du	Tempé- rature	Prise d'essai de proroxysde	Oxygène absorbé		Poids de l'oxyde obtenu	Composition de l'oxyde obtenu
			en poids	en volume		
Carbonate à 420°	180°	0,2431	0,0347	24,4	0,2778	MnO ^{1,40}
	350°	0,3862	0,0557	39,0	0,4419	MnO ^{1,64}
	390°	0,3012	0,0482	33,6	0,3494	MnO ^{1,71}
	410°	0,3950	0,0640	45,0	0,4590	MnO ^{1,68}
	430°	0,3203	0,0476	33,1	0,3679	MnO ^{1,66}
Formiate à 325	180°	0,4580	0,0433	30,40	0,5013	MnO ^{1,42}
	350°	0,4728	0,0692	48,50	0,5420	MnO ^{1,65}
	390°	0,5106	0,0839	58,50	0,5945	MnO ^{1,73}
	410°	0,4292	0,0647	45,60	0,4939	MnO ^{1,67}
	430°	0,4803	0,0703	49,20	0,5506	MnO ^{1,65}
	470°	0,4684	0,0611	42,90	0,5295	MnO ^{1,58}
Propionate à 800°	180°	0,3185	0,0158	11,20	0,3343	MnO ^{1,22}
	350°	0,3272	0,0354	24,70	0,3626	MnO ^{1,48}
	390°	0,2966	0,0341	24,0	0,3307	MnO ^{1,51}
	410°	0,2990	0,0330	23,0	0,3320	MnO ^{1,49}
	430°	0,3024	0,0321	22,6	0,3345	MnO ^{1,50}

Oxalate	180°	0,3694	0,0341	24,40	0,4035	MnO ^{1,41}
à 350°	350°	0,4123	0,0594	41,5	0,4717	MnO ^{1,64}
	390°	0,4086	0,0653	45,9	0,4739	MnO ^{1,71}
	410°	0,4020	0,0624	43,6	0,4644	MnO ^{1,69}
	430°	0,3987	0,0583	41,0	0,4570	MnO ^{1,65}

L'examen de ce tableau nous permet de tirer les conclusions suivantes:

1° Dans le cas du protoxyde de manganèse, préparé par calcination du carbonate, du formiate et de l'oxalate à des températures voisines de 400°, le maximum d'oxydation ne répasse pas le stade MnO^{1,71} ou MnO^{1,73}, la température optimum de fixation de l'oxygène sous la pression atmosphérique étant de 390°. Ces résultats sont donc assez voisins de ceux trouvés par LEBLANC et WEHNER.

2° Dans le cas du protoxyde de manganèse obtenu à partir du propionate par pyrogénéation à 800°, le produit d'oxydation fourni par chauffe vers 390° au sein de l'oxygène correspond au sesquioxyde de manganèse Mn²O³. Ce fait peut être attribué à une diminution d'activité réactionnelle de l'oxyde manganeux, causée par une condensation de sa molécule au cours de sa formation à une température plus élevée.

3° De même que l'avaient déjà constaté LEBLANC et WEHNER, il nous a été impossible de préparer le bioxyde de manganèse par ce procédé, bien que ce dernier ne commence à se dissocier dans le vide que vers 440°, ainsi que nous l'avons établi pour du bioxyde de manganèse résultant de la pyrogénéation de l'azotate.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons d'exposer permettent de préciser nos connaissances touchant les propriétés d'un certain nombre de sels minéraux et organiques manganéux.

1° L'étude critique que nous avons faite de la préparation de ces composés nous a montré la possibilité de les obtenir presque tous en faisant intervenir sur le carbonate de manganèse hydraté des acides dilués de concentrations convenables. Toutefois, pour le benzoate manganéux, nous avons dû opérer par double décomposition et dans des conditions parfaitement établies.

2° Nous avons pu caractériser comme espèce chimique définie les composés suivants qui, tous, ont été obtenus à l'état cristallisé à partir de leur solution aqueuse :

Azotate manganéux ...	$(\text{NO}^3)^2\text{Mn}, 6 \text{ OH}^2$
Formiate manganéux	$(\text{HCO}^2)^2\text{Mn}, 2 \text{ OH}^2$
Acétate manganéux ...	$(\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Mn}, 4 \text{ OH}^2$
Propionate manganéux	$(\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Mn}, \text{OH}^2$
Benzoate manganéux .	$(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Mn}, 4 \text{ OH}^2$
Oxalate manganéux ..	$(\text{CO}^2-\text{CO}^2)\text{Mn}, 2 \text{ OH}^2$
Succinate manganéux	$(\text{CO}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2)\text{Mn}, 4 \text{ OH}^2$
Lactate manganéux ..	$(\text{CH}^3-\text{CHOH}-\text{CO}^2)^2\text{Mn}, 3 \text{ OH}^2$
Salicylate manganéux	$(\text{OH}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CO}^2)^2\text{Mn}, 2 \text{ OH}^2$
Tartrate manganéux ..	$\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2\text{Mn}, 2 \text{ OH}^2$
Citrate manganéux ...	$\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^7\text{Mn}, \text{OH}^2$

Le propionate manganéux ne semblait pas avoir été, jusqu'ici, isolé à l'état de pureté. Le lactate à 1,5 molécule d'eau, formé par cristallisation de la solution aqueuse vers 60°, n'avait pas encore été décrit.

3° De nombreuses déterminations ont été faites au sujet de la solubilité de ces composés en milieu aqueux. Certains d'entre eux sont facilement hydrolysables et leur solubilité ne peut être évaluée qu'en opérant à une température voisine de 0°.

	Solubilité en gr. pour 100 gr. de solution saturée.
Formiate dihydraté	8,84
Acétate tétrahydraté	33,70
Propionate monohydraté	90,60
Salicylate	16,90

Le propionate est excessivement soluble et, déjà à 0°, la solution saturée contient 90,6 % de sel dissous.

La courbe de solubilité correspondant au lactate manganoux présente un point d'inflexion à 50°, au-dessus duquel apparaît l'hydrate à 1,5 molécule d'eau.

Tous les sels étudiés sont insolubles dans les liquides organiques suivants: chloroforme, benzène, toluène, éther de pétrole, sulfure et tétrachlorure de carbone,

alors que certains d'entre eux ont une solubilité parfois notable dans l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétone et la glycérine:

	gr. de sel anhydre dans 100 gr. de solution à 18° obtenue avec			
	Alcool éthylique	Alcool méthylique	Acétone	Glycérine
Azotate	50,0	54,8	52,9	49,58
Formiate	—	0,65	—	—
Acétate	4,06	40,81	—	5,12
Propionate	66,6	71,1	—	50,0
Benzoate (1)	6,75	10,85	2,5	10,30
Lactate	—	2,18	—	—
Salicylate	22,2	23,8	11,23	4,76

4° En procédant à l'examen des conditions de déshydratation de ces différents sels, il nous a été possible de faire connaître comment il convenait d'opérer pour obtenir certains hydrates et les sels anhydres.

3° L'étude de la décomposition sous l'action de la chaleur des sels manganoux a été faite dans le vide, de manière à pouvoir recueillir tous les produits suscep-

(1) Seul le benzoate manganoux se dissout en petite quantité dans l'éther. Sa solution saturée à 18° en contient 0,36 %.

tibles de prendre naissance dans ces actions thermiques. Pour tous les sels organiques, nous avons, en outre, appliqué le procédé du fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénéation, afin de nous rendre compte de l'allure et de la nature du dégagement gazeux en fonction de l'accroissement de la température.

a) L'azotate manganoux monohydraté laisse vers 400° un résidu de bioxyde de manganèse pur, en même temps qu'il y a formation de peroxyde d'azote, de bioxyde d'azote, d'anhydride azoteux et même d'oxygène.

b) En comparant les analyses centésimales des gaz dégagés par les monoacides acycliques, du formiate au propionate, on constate que l'hydrogène décroît ainsi que l'oxyde de carbone, alors que s'élève la proportion d'anhydride carbonique.

c) Des différences notables apparaissent également entre les résultats obtenus avec le benzoate et avec le salicylate. La présence de la fonction phénolique coïncide avec une élévation du volume de gaz dégagés par gramme (de 130 cm³ environ à 225 cm³ environ), un accroissement de la teneur en oxyde de carbone et un abaissement de celle de l'anhydride carbonique.

d) Un examen comparatif du lactate et du citrate fait aboutir aux mêmes conclusions que celles énoncées plus haut au sujet des monoacides acycliques à fonction simple.

Enfin, nous ajouterons que pour chacun de ces composés, nous avons pu tracer des graphiques tout à fait caractéristiques, et qui restent, pour un même sel, sensiblement superposables pour des opérations différentes.

Il n'est pas douteux qu'une étude plus approfondie des pyrogénations, non seulement des sels de manganèse mais des sels métalliques à acides organiques, pourrait conduire à des observations d'un caractère général susceptible de fournir des indications utiles sur le mécanisme de leur décomposition thermique.

6° Nous avons pu vérifier que l'oxygène agissant à la pression atmosphérique sur le protoxyde de manga-

nèse provenant de la pyrogénéation des sels manganoux dans le vide, donne un produit ayant eu composition voisine de $\text{MnO}^{1.70}$ (maximum $\text{MnO}^{1.73}$). Dans le cas d'un protoxyde préparé à 800° à partir du propionate, on ne dépasse pas la composition correspondant à $\text{Mn}^{\text{O}}\text{O}^3$.

7° Parmi tous les sels dont nous avons étudié la décomposition sous l'action de la chaleur, seul l'azotate de manganèse permet la préparation d'un bioxyde de manganèse correspondant rigoureusement à la formule MnO^2 . Un tel produit pourrait être envisagé comme oxyde officinal.

Vu, bon à imprimer:
Le Président de la thèse,
P. LEBEAU.

Vu:
Le Doyen de la Faculté,
PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer:
Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	11
------------------------	----

CHAPITRE I. — *Préparations et Propriétés de quelques sels manganoux.*

Azotate.	15
Carbonate.	19
Formiate	23
Acétate	27
Propionate.	33
Benzoate.. . . .	35
Oxalate.	40
Succinate	44
Lactate	48
Salicylate	54
Tartrate.	57
Citrate	60

CHAPITRE II. — *Pyrogénéation fractionnée dans le vide.*

Description de la méthode adoptée	63
Azotate.	67
Carbonate.	71
Formiate	72
Acétate	73
Propionate	76
Benzoate	79
Oxalate.	81
Succinate	82
Lactate	84
Salicylate	88
Tartrate.	90
Citrate	93

CHAPITRE III. — *Action de l'oxygène sur l'oxyde manganoux, résultant de la pyrogénéation de certains sels de manganèse .*

CONCLUSIONS	101
-----------------------	-----

